

Spektrale aktinische Flussdichten und
Photolysefrequenzen - Untersuchungen in der
atmosphärischen Grenzschicht und der freien
Troposphäre

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Insa Mareike Lohse

aus Hannover

Jülich

2015

Berichterstatter/in: Prof. Dr. Andreas Wahner

Prof. Dr. Susanne Crewell

Tag der mündlichen Prüfung: 26.06.2015

Kurzfassung

Die solare UV-Strahlung beeinflusst in entscheidendem Maße die Chemie der Atmosphäre, da durch die Photolyse atmosphärischer Spurengase hoch reaktive Atome und Radikale gebildet werden. Zum Verständnis atmosphärenchemischer Prozesse sind daher, neben der Messung von Spurengasen, genaue Bestimmungen der Photolysefrequenzen notwendig. Dabei können, insbesondere wegen des variablen Einflusses von Bewölkung, Messungen häufig nicht mit ausreichender Genauigkeit durch Strahlungstransferrechnungen ersetzt werden.

Zur separaten Messung der abwärts- und aufwärtsgerichteten spektralen aktinischen Flussdichten (280–650 nm) auf Flugzeugen wurden im Rahmen dieser Arbeit CCD-Spektralradiometer mit Einzelmonochromatoren eingesetzt. Akkurate Messungen mit diesen Geräten erfordern im UV-B-Bereich eine sorgfältige Streulichtkorrektur bei Kalibrations- und Feldmessungen. Außerdem wurde die geometrische Empfindlichkeit der aktinischen 2π -Eingangsoptiken bestimmt und der Einfluss der Abweichungen von der idealen Empfindlichkeit auf Basis von Berechnungen realistischer Strahldichteverteilungen für verschiedene atmosphärische Bedingungen ermittelt. Entsprechende Korrekturfaktoren, die im Bereich von 5% liegen, wurden abgeleitet. Messvergleiche mit einem Doppelmonochromator-Spektralradiometer am Boden ergaben im Rahmen der Unsicherheiten beider Geräte gute Übereinstimmungen mit maximalen Abweichungen von ca. 7%.

Messungen der spektralen aktinischen Flussdichte wurden während der PEGASOS-Kampagne 2012/13 auf einem Zeppelin NT in der atmosphärischen Grenzschicht über dem europäischen Festland durchgeführt. Darüber hinaus erfolgten auf dem Forschungsflugzeug HALO während der NARVAL-Kampagne 2013/14 Messungen im Bereich der oberen Troposphäre und der unteren Stratosphäre über dem Atlantik.

Zeppelinflüge fanden bodennah im Höhenbereich 100–900 m und stets unterhalb gegebenenfalls vorhandener Bewölkung statt. Die Messungen waren somit von möglicher überliegender Bewölkung und einem geringen aufwärtsgerichteten Strahlungsanteil beeinflusst. Strahlungstransferrechnungen der abwärtsgerichteten Komponente unter der Annahme wolkenfreier Bedingungen zeigten gute Übereinstimmungen mit den gemessenen Maximalwerten. Die aufwärtsgerichtete Komponente der spektralen aktinischen Flussdichte lag unerwartet deutlich über den Modellrechnungen. Die Ursachen hierfür sind unklar und erfordern weitere Untersuchungen.

Typische Flughöhen von HALO lagen im Bereich 8–14 km, sodass die Messungen von einem hohen aufwärtsgerichteten Strahlungsanteil, insbesondere bei überflogener Bewölkung, geprägt waren. Wolkenfreie Strahlungstransferrechnungen zeigten für alle Flüge geringe Abweichungen von 4–5% zu den gemessenen abwärtsgerichteten Komponenten von $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$, unabhängig von unterliegender Bewölkung. Wolkenmikrophysikalische Parameter unterliegender Wolken wurden für einen ausgewählten Zeitraum eines HALO-Fluges mittels spektraler Strahldichtemessungen des Leipziger Instituts für Meteorologie bestimmt und als zusätzliche Eingabeparameter für Strahlungstransferrechnungen der spektralen aktinischen Flussdichte genutzt. Die Abweichungen zwischen Modell und Messungen betrugen hier für die aufwärtsgerichtete Komponente bis zu 40%

und können vermutlich zum Teil auf die Empfangscharakteristik der Strahldichteoptik zurückgeführt werden.

Vergleiche gemessener Photolysefrequenzen mit Modellwerten regionaler und globaler Chemietransportmodelle ergaben gute Übereinstimmungen mit leichten Unterschätzungen von $j(\text{NO}_2)$ im Bereich von 20% durch die Modelle. Für die PEGASOS-Kampagne zeigte das regionale EURAD-IM Modell eine deutliche Überschätzung für $j(\text{O}^1\text{D})$ aufgrund einer zu niedrigen, konstanten Gesamtozonsäule im Modell. Für die NARVAL-Kampagne ergab sich für $j(\text{O}^1\text{D})$ dagegen eine gute Übereinstimmung mit dem globalen MOZART Modell, das variable, modellierte Ozonsäulen verwendet.

Abstract

Solar UV radiation is driving atmospheric photochemistry because the photolysis of atmospheric trace gases yields highly reactive atoms or radicals. Thus, trace gas concentrations as well as accurate photolysis frequencies are needed to understand atmospheric photochemical processes. Especially under varying cloud conditions, measurements can often not be replaced by radiative transfer calculations with sufficient accuracy.

In this work, airborne measurements of the separate upwelling and downwelling components of the actinic flux densities (280–650 nm) were performed with CCD-spectroradiometers. For accurate UV measurements a thorough treatment of stray light was applied for the single monochromator based array spectrometers. Moreover, the angular sensitivities of the optical receivers were determined to analyze their influence under various atmospheric conditions using radiative transfer calculations of realistic atmospheric radiance distributions. Corresponding correction factors in the range of 5% were derived. The overall performance was tested on the ground by in-field comparisons with a double-monochromator reference system and found to have maximum deviations of 7%.

Measurements of the spectral actinic flux density were performed aboard Zeppelin NT in the atmospheric boundary layer during the PEGASOS campaign 2012/13 over different parts of Europe. Moreover the research aircraft HALO was used during the NARVAL campaign 2013/14 for measurements in the upper troposphere and the lower stratosphere over the Atlantic Ocean.

Typical Zeppelin flight heights ranged from 100 m to 900 m and flights were therefore always performed below possible cloud layers. Thus the measurements were influenced by potentially overlaying clouds and a small upwelling part of radiation. Radiative transfer calculations of the downwelling component under the assumption of clearsky conditions showed good agreement with the maximum values of the measurements. The upwelling component of the spectral actinic flux density was unexpectedly greater than the model results. The reason for this is unknown and requires further research.

Owing to the typical flight heights of HALO in the range 8–14 km, the measurements were affected by a high upwelling part of radiation, especially when flying over clouds. The measured downwelling components of $j(\text{O}^1\text{D})$ and $j(\text{NO}_2)$ for all flights and various cloud conditions showed only small deviations of 4–5% compared to clearsky model calculations. Cloud-microphysical properties of underlying clouds were retrieved for a certain time period of a HALO-flight using spectral radiance measurements performed by the Leipzig Institute for Meteorology and were used as additional input parameters for radiative transfer calculations of spectral actinic flux densities. The deviations between model and measurements of up to 40% for the upwelling component can partly be attributed to the geometrical receiving characteristics of the radiance optic.

Comparisons of measured photolysis frequencies and model values of regional and global chemistry transport models showed good agreements with small underestimations of $j(\text{NO}_2)$ by the models in the range of 20%. For the PEGASOS campaign the regional EURAD-IM model was found to overestimate $j(\text{O}^1\text{D})$ significantly due to a low and constant ozone column in the model. For the NARVAL campaign good agreement for $j(\text{O}^1\text{D})$ with the global MOZART model, that uses variable, modelled ozone columns, was obtained.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract	III
Inhaltsverzeichnis	IV
1. Grundlagen	1
1.1. Der solare Strahlungsfluss in der Erdatmosphäre	1
1.2. Definitionen radiometrischer Größen	3
1.3. Photolyseprozesse in der Atmosphäre	4
1.4. Atmosphärische Photolysefrequenzen	5
1.5. Einfluss atmosphärischer Parameter auf die solare Strahlung	9
1.6. Strahlungstransfermodelle	12
1.7. Messungen im Rahmen dieser Arbeit	14
2. Instrumentcharakterisierung	17
2.1. Aufbau des Instruments	17
2.2. Spektralradiometer	18
2.2.1. Aufbau und Funktionsweise	18
2.2.2. Wellenlängenzuordnung	19
2.2.3. Kalibration der spektralen Empfindlichkeit	20
2.2.4. Dunkelsignal und Streulicht	22
2.2.5. Feldkalibrationen	23
2.2.6. Bestimmung der Grenzwellenlänge	24
2.3. Eingangsoptiken	25
2.3.1. Bestimmung der Referenzebenen	26
2.3.2. Charakterisierung der Winkelempfindlichkeit	28
2.3.3. Messköpfe der Zeppelin-Kampagne	30
2.3.4. Messköpfe der HALO-Kampagne	32
2.3.5. Eingebaute Messköpfe: Blickfeldbegrenzungen und Oberflächenreflexionen	34
2.4. Korrekturfaktoren	37
2.4.1. Berechnung der Korrekturfaktoren	37
2.4.2. Modellberechnungen von Strahldichteverteilungen	39
2.4.3. Erstellung von Lookup Tables	41
2.4.4. Ergebnisse der Korrekturfaktoren	46
2.5. Messvergleiche am Boden	51
2.5.1. Zeppelin-Spektralradiometer	52
2.5.2. HALO-Spektralradiometer	54
2.6. Methode der Datenauswertung und Unsicherheiten	56

3. Zeppelinmessungen	59
3.1. Der Zeppelin NT als Messplattform	59
3.2. Spektralradiometer an Bord des Zeppelin NT	61
3.3. PEGASOS Kampagnen	63
3.3.1. Westkampagne	64
3.3.2. Südkampagne	64
3.3.3. Nordkampagne	64
3.3.4. Flugmuster	65
3.4. Aktinische Strahlung in der atmosphärischen Grenzschicht	67
3.5. Vergleich der Messungen mit Strahlungstransferrechnungen	73
3.6. Evaluierung der Photolysefrequenzen eines regionalen Chemietransportmodells	79
4. HALO Messungen	81
4.1. Das Forschungsflugzeug HALO als Messplattform	81
4.2. HALO-SR während NARVAL	83
4.3. NARVAL Kampagne	85
4.3.1. Südkampagne	86
4.3.2. Nordkampagne	87
4.4. Aktinische Strahlung in der UTLS Region	87
4.5. Modellierung aktinischer Flussdichten auf Basis gemessener Strahldichten	96
4.6. Evaluierung der Photolysefrequenzen eines globalen Chemietransportmodells	102
5. Zusammenfassung und Ausblick	105
A. Anhang Zeppelin Korrekturfaktoren	109
Literaturverzeichnis	VII
Abkürzungsverzeichnis	XVIII

1. Grundlagen

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die solare Strahlung in der Erdatmosphäre und photochemische Prozesse in der Troposphäre. Darüber hinaus werden die im Weiteren genutzten radiometrischen Größen definiert und aktuelle Strahlungstransfermodelle vorgestellt.

1.1. Der solare Strahlungsfluss in der Erdatmosphäre

Die Sonne stellt die Hauptenergiequelle der Erde dar. Mit ihrer Strahlung, die letztlich durch Kernfusionsprozesse im Sonneninneren verursacht wird, ist sie der entscheidende Faktor für die Existenz der Biosphäre, sowie den Antrieb des globalen Klima- und Wettersystems. Darüber hinaus liefert sie die Energie für eine Vielzahl von atmosphärenchemischen Reaktionen.

Das extraterrestrische, solare Strahlungsspektrum ähnelt dem spektralen Verlauf eines Planckschen Strahlers bei einer Temperatur von ca. 5800 K (*Seinfeld und Pandis* [2006]). Absorptionsprozesse der Strahlung in der Photosphäre und der Chromosphäre der Sonne führen zu Absorptionslinien im extraterrestrischen Sonnenspektrum, den Fraunhoferlinien. Das solare Spektrum lässt sich in den ultravioletten (UV) (≤ 380 nm), sichtbaren (VIS) (380–780 nm) und den Infrarotbereich (IR) (≥ 780 nm) aufteilen. Im UV-Bereich kann zwischen UV-A (315–380 nm), UV-B (280–315 nm) und UV-C (< 280 nm) unterschieden werden (*DIN5031* [1982]).

Die solare Strahlung trifft als annähernd paralleles Strahlenbündel auf die äußere Schicht der Erdatmosphäre. Beim Eindringen in tiefere Atmosphärenschichten ändert sich der spektrale Verlauf im Vergleich zum extraterrestrischen Strahlungsfluss. Die Änderung in Intensität und Richtungsverteilung der solaren Strahlung in der Erdatmosphäre wird durch die Wechselwirkung der Strahlung mit Gasen, Aerosolen und Wolken bewirkt. Die Hauptprozesse sind hierbei Streuung und Absorption, sowie Reflexionen am Erdboden. An einem festen Punkt in der Atmosphäre setzt sich das Strahlungsfeld somit aus einem Anteil direkter Strahlung aus Richtung der Sonne und einem diffusen Anteil zusammen, bei dem Photonen nach Streuprozessen in das Beobachtungsvolumen eintreten.

Luftmoleküle verhalten sich, aufgrund ihres kleineren Durchmessers im Vergleich zur Wellenlänge der einfallenden Strahlung, als Rayleigh-Streuzentren. Der Wirkungsquerschnitt der Rayleighstreuung ist umgekehrt proportional zur vierten Potenz der Wellenlänge ($\sigma_{\text{Ray}} \propto \lambda^{-4}$). Solare Strahlung wird damit umso stärker gestreut, je kleiner die Wellenlänge ist. Die Häufigkeit der Rayleighstreuung skaliert mit der Anzahl der Moleküle und folgt somit annähernd dem exponentiellen Anstieg der Luftdichte mit abnehmender Höhe.

Die Streuung an Aerosolpartikeln wird physikalisch mit Hilfe der Mie-Theorie beschrieben, bei der das Streuverhalten von der Größenverteilung und der Zusammensetzung des betreffenden Aerosols abhängt (*Finlayson-Pitts und Pitts* [1999]).

Absorption solarer Strahlung durch Moleküle und Aerosole führt zu einer Entfernung von Photonen aus dem Spektrum. Moleküle wie Sauerstoff (O_2) und Ozon (O_3) zei-

gen ausgeprägte Absorptionsbanden im UV-Bereich. Sie reduzieren die Intensität der Strahlung entlang ihres Weges durch die Atmosphäre. Strahlung im UV-C-Bereich gelangt deshalb nicht an den Erdboden, sondern wird in höheren Atmosphärenschichten absorbiert. Die Absorption durch O_3 im Wellenlängenbereich von 200 bis 300 nm erfolgt hauptsächlich in einer Höhe von ca. 25 km, wo sich die stratosphärische Ozonschicht befindet. Abbildung 1.1 verdeutlicht den Unterschied zwischen dem extraterrestrischen Spektrum (nach Gueymard [2004]) und einem solaren Spektrum am Erdboden.

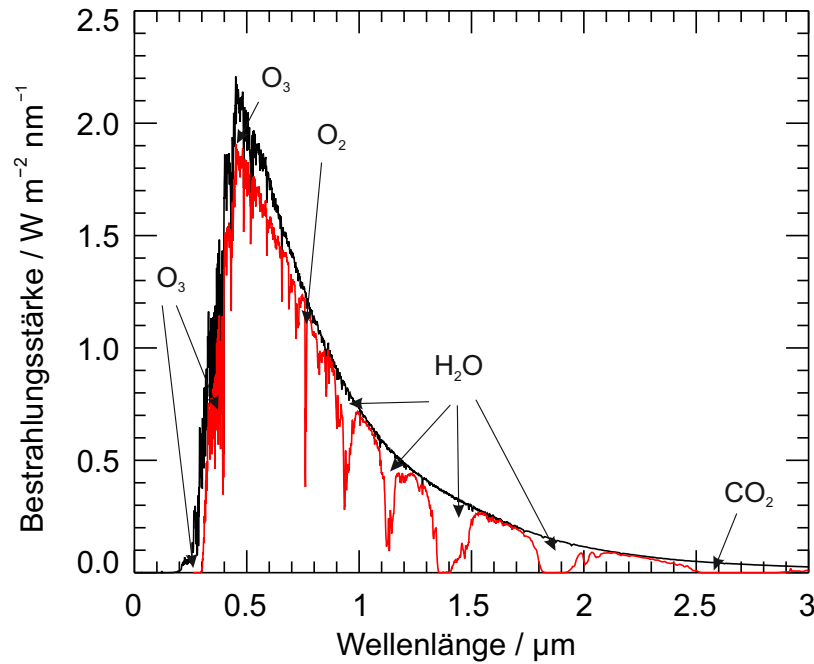


Abbildung 1.1.: Solare spektrale Bestrahlungsstärke für den extraterrestrischen Fall (schwarze Kurve) und am Erdboden auf Meeresniveau (rote Kurve, $SZA = 0^\circ$, Ozonsäule: 300 DU) modelliert mit dem Strahlungstransfermodell libRadtran (Mayer und Kylling [2005]). Die atmosphärischen Absorber sind gekennzeichnet.

Die Extinktion der solaren Strahlung in der Atmosphäre hängt neben der Konzentration der Moleküle und Partikel von der zurückgelegten Weglänge der Photonen ab. Der Extinktionsweg der direkten Strahlungskomponente wird durch den Sonnenzenitwinkel ϑ_0 (*engl.*: solar zenith angle, SZA) bestimmt und ändert sich mit dem Luftmassenfaktor AMF (*engl.*: airmass factor, AMF). Als SZA ist der Winkel zwischen der Normalen auf die Erdoberfläche und der Richtung der Sonne definiert. Unter Vernachlässigung der Erdkrümmung kann der Luftmassenfaktor für $\vartheta_0 \leq 80^\circ$ wie folgt approximiert werden (Finlayson-Pitts und Pitts [1999]):

$$AMF = \cos(\vartheta_0)^{-1} \quad (1.1)$$

Zusätzlich zu den Prozessen der Streuung und der Absorption an Molekülen und Aerosolpartikeln tritt diffuse Reflexion und Absorption an der Erdoberfläche und an Wolken auf. Das spektrale Reflexionsvermögen (Albedo) des Erdbodens weist dabei eine starke Variabilität und Richtungsabhängigkeit auf.

1.2. Definitionen radiometrischer Größen

Das atmosphärische Strahlungsfeld wird durch die spektrale Strahldichte $L_\lambda(\lambda, \vartheta, \varphi)$ (*engl.*: spectral radiance) vollständig beschrieben, die typischerweise in $(\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{sr}^{-1} \text{nm}^{-1})$ angegeben wird. Die spektrale Strahldichte L_λ gibt den Photonenfluss an, der aus einem Raumwinkelement $d\Omega$ ($d\Omega = \sin(\vartheta)d\vartheta d\varphi$) auf ein Flächenelement dA auftrifft (siehe Abbildung 1.2). Analog zum Sonnenzenitwinkel beschreiben der Polarwinkel ϑ und der Azimutwinkel φ die Einfallrichtung der solaren Strahlung bei atmosphärischen Messungen. Entsprechend wird bei Labormessungen der Winkel zwischen einfallender Strahlung und Senkrechter auf die Empfängerfläche der Eingangsoptik als Polarwinkel bezeichnet. Spektrale radiometrische Größen, bezogen auf die Wellenlänge, sind im Weiteren mit dem Index λ gekennzeichnet.

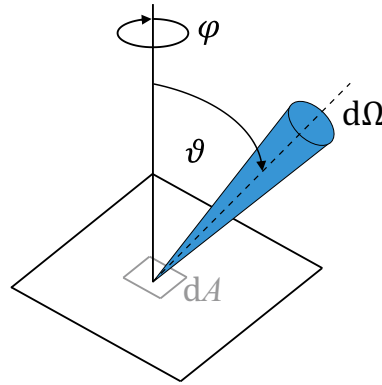


Abbildung 1.2.: Geometrie zur Strahldichte aus dem Raumwinkelement $d\Omega$.

Die Integration der Strahldichte über alle Raumwinkel liefert die in der atmosphärischen Chemie wichtige Größe der spektralen aktinischen (= „photochemisch wirksamen“) Flussdichte F_λ ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{nm}^{-1}$) (*engl.*: spectral actinic flux density):

$$F_\lambda(\lambda) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi L_\lambda(\lambda, \vartheta, \varphi) \sin(\vartheta) d\vartheta d\varphi. \quad (1.2)$$

Die aktinische Flussdichte ist ein Maß für den Photonenfluss, den ein Molekül isotrop aus allen Raumrichtungen empfängt (siehe Abbildung 1.3). In der Literatur wird die aktinische Flussdichte häufig fälschlicherweise als aktinischer Fluss bezeichnet. Während unter einem Fluss nur die zeitliche Änderung von Energie zu verstehen ist, bezieht sich die Flussdichte zusätzlich auf eine Einheitsfläche.

Die Umrechnung der spektralen aktinischen Flussdichte $F_\lambda(\lambda)$ in eine Energieflussdichte erfolgt über die Beziehung:

$$F'_\lambda(\lambda) [\text{Wm}^{-2} \text{nm}^{-1}] = F_\lambda(\lambda) [\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{nm}^{-1}] \cdot (\lambda/\text{nm})^{-1} \cdot hc \cdot 10^{13}, \quad (1.3)$$

($h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ (Plancksches Wirkungsquantum), $c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ (Lichtgeschwindigkeit), λ = Wellenlänge des Photons). Die Betrachtung des Photonenflusses durch eine ebene Fläche erfordert die Wichtung der Strahldichte mit dem Kosinus des Winkels ϑ zwischen Flächennormaler und einfallendem Strahl (siehe Abbildung 1.3). Die so gewonnene Größe wird als spektrale Bestrahlungsstärke E_λ ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{nm}^{-1}$) (*engl.*: irradiance) bezeichnet:

$$E_\lambda(\lambda) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi L_\lambda(\lambda, \vartheta, \varphi) \cos(\vartheta) \sin(\vartheta) d\vartheta d\varphi. \quad (1.4)$$

Mit den oben eingeführten Winkeldefinitionen entspricht diese Größe der spektralen Nettostrahlung, da sie für Polarwinkel $> 90^\circ$ (aufwärtsgerichtete Strahlung) negativ wird. Wie bei der aktinischen Flussdichte können auch hier Photonen- und Energieflussdichten betrachtet werden (siehe Abbildung 1.1). Spektrale aktinische Flussdichte und Bestrahlungsstärke lassen sich in einen direkten und diffusen abwärtsgerichteten Anteil F^\downarrow bzw. E^\downarrow und einen diffusen aufwärtsgerichteten Anteil F^\uparrow bzw. E^\uparrow aufteilen.

Häufig erfolgt eine Wichtung der spektralen Bestrahlungsstärke mit biologischen Wirkungsfunktionen (z.B. *Bouillon et al.* [2006], *McKinlay und Diffey* [1987]), um die Wirkung der solaren Strahlung, insbesondere im UV-Bereich, zu berücksichtigen.

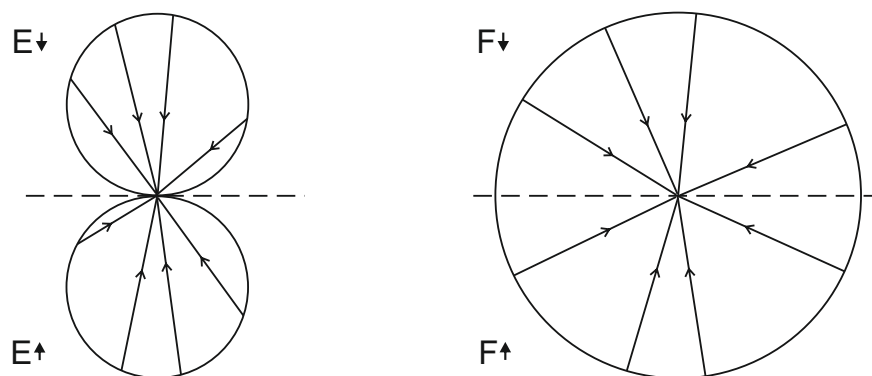


Abbildung 1.3.: Bestrahlungsstärke (links) ist die Integration der Strahldichten mit Wichtung durch $\cos(\vartheta)$. Aktinische Flussdichte (rechts) ist die ungewichtete Integration der Strahldichten. (adaptiert von *Wendisch und Yang* [2012])

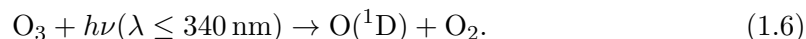
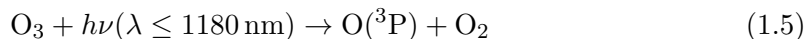
Messungen der räumlichen Strahldichteverteilung sind praktisch schwer durchführbar und kaum vorhanden, was eine Umrechnung zwischen Bestrahlungsstärke und aktinischer Flussdichte erschwert. Aufgrund des globalen Messnetzes und der langen Zeitreihen, die für die spektralen Bestrahlungsstärken an vielen Messstationen existieren, wäre eine direkte Umrechnung in die spektrale aktinische Flussdichte für das Verständnis ihrer räumlichen und zeitlichen Variabilität von Vorteil. Erste theoretische Betrachtungen zur Vergleichbarkeit beider Größen und empirische Untersuchungen ihres Verhältnisses finden sich in *Nader und White* [1969] sowie *Madronich* [1987]. Neuere Studien (bsp. *McKenzie et al.* [2002], *Webb et al.* [2002] und *Kylling et al.* [2003]) zeigen für einzelne Feldmessungen eine Umrechnung zwischen beiden Größen. Grundsätzlich aber benötigt man zur Messung der Bestrahlungsstärke und der aktinischen Flussdichte unterschiedliche Eingangsoptiken mit speziellen Empfangscharakteristika. Im einen Fall einen Kosinusempfänger (Bestrahlungsstärke), im anderen Fall eine aktinische Eingangsoptik, die mit ihrer Geometrie die Empfangscharakteristik eines Moleküls in der Gasphase widerspiegelt.

1.3. Photolyseprozesse in der Atmosphäre

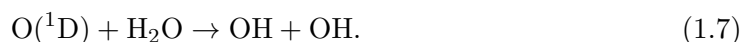
Die solare UV-Strahlung beeinflusst in entscheidendem Maße die Chemie der Atmosphäre. So führt die Photolyse atmosphärischer Spurengasen zur Bildung von reaktiven Atomen oder Radikalen, die über Ketten von Radikalreaktionen die chemische Oxidation und die Umwandlung am Boden emittierter Spuren- und Schadstoffe bewirken. Auf-

grund ihrer atmosphärenchemischen Relevanz werden in diesem Abschnitt beispielhaft die Photolyse von Ozon (O_3) und von Stickstoffdioxid (NO_2) vorgestellt.

Ozon wird durch Strahlung mit Wellenlängen $\lambda \leq 1180 \text{ nm}$ photolysiert. Die Photolyse im sichtbaren und infraroten Spektralbereich führt zur Bildung von Sauerstoffatomen im Grundzustand $\text{O}(^3\text{P})$, welche durch Reaktion mit Sauerstoffmolekülen (O_2) Ozon zurückbilden. Die Ozonphotolyse in der Huggins-Bande durch Wellenlängen $\lambda \leq 340 \text{ nm}$ führt dagegen zur Bildung angeregter Sauerstoffatome $\text{O}(^1\text{D})$ (Levy [1971]):



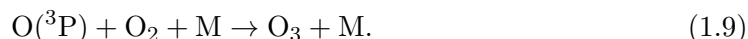
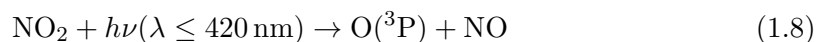
Die Reaktion von $\text{O}(^1\text{D})$ -Atomen mit atmosphärischen Wasserdampfmolekülen liefert zwei Hydroxyl-Radikale (OH):



Bei einem typischen troposphärischen Wasserdampf-mischungsverhältnis von 1 % reagieren ca. 10 % der durch Ozonphotolyse gebildeten $\text{O}(^1\text{D})$ -Atome zu zwei OH-Radikalen, während der Großteil der $\text{O}(^1\text{D})$ -Atome durch Stöße mit molekularem Stickstoff und Sauerstoff in den Grundzustand $\text{O}(^3\text{P})$ übergeht (Ehhalt [1999]).

OH-Radikale spielen eine wichtige Rolle in der atmosphärischen Spurengasoxidation. Auf globaler Ebene werden beispielsweise ca. 85 % des CO und 90 % des Methan (CH_4) durch OH-Radikale oxidiert (Ehhalt [1999]). Der Abbau von CO und CH_4 durch OH-Radikale führt nicht notwendigerweise zu einer Reduktion der troposphärischen OH-Konzentration, da die OH-Radikale in Folgereaktionen aus Hydroperoxyradikalen (HO_2) regeneriert werden (Crutzen und Zimmermann [1991]).

Neben der Ozonphotolyse ist die Photolyse von NO_2 ein wichtiger Prozess in der Atmosphärenchemie. NO_2 wird durch Strahlung mit Wellenlängen $\lambda \leq 420 \text{ nm}$ photolysiert. Es schließt sich die Umsetzung von $\text{O}(^3\text{P})$ mit molekularem Sauerstoff (O_2) an. Diese Reaktion stellt die Hauptquelle des in der Troposphäre produzierten Ozons dar (Leighton [1961]):

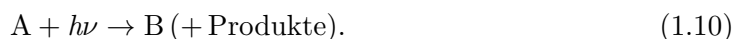


Darüber hinaus beeinflusst die Photolyse von NO_2 die Aufteilung von NO (Stickstoffmonoxid) und NO_2 innerhalb der $\text{NO}_x (= \text{NO} + \text{NO}_2)$ Familie. Diese Aufteilung ist eng mit dem atmosphärischen HO_x -Radikalkreislauf ($\text{HO}_x = \text{OH} + \text{HO}_2$) gekoppelt (Ehhalt et al. [1991]).

1.4. Atmosphärische Photolysefrequenzen

Die Geschwindigkeit von Photodissoziationsprozessen wird durch Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung, den Photolysefrequenzen (j), beschrieben. So trägt die akkurate Bestimmung von Photolysefrequenzen entscheidend zu einer Verbesserung des quantitativen Verständnisses atmosphärenchemischer Prozesse bei.

Photolyse bewirkt die Umwandlung eines Ausgangsmoleküls A in häufig reaktivere Atome oder Moleküle B:



Die Photolysefrequenz $j(A \rightarrow B)$ (s^{-1}) quantifiziert dabei die mit dem Photodissoziationsprozess (1.10) verbundenen Konzentrationsänderungen:

$$j(A \rightarrow B) = -\frac{1}{[A]} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{[A]} \frac{d[B]}{dt}. \quad (1.11)$$

Die Bezeichnung $j(A \rightarrow B)$ wird häufig durch $j(A)$ oder $j(B)$ abgekürzt. j ist vom lokalen Strahlungsfeld und dessen Variationen abhängig. Darüber hinaus hängt die Photolysefrequenz von den temperatur- und wellenlängenabhängigen Größen Absorptionsquerschnitt σ (cm^2) des Ausgangsmoleküls A und der Quantenausbeute ϕ des Photoprodukts B ab. Der Absorptionsquerschnitt ist der Wirkungsquerschnitt für die Absorption eines Photons durch ein Molekül A. Die Quantenausbeute beschreibt den Anteil der Moleküle die nach Photonenabsorption zu B dissoziieren. Der Zusammenhang zwischen spektraler aktinischer Flussdichte und Photolysefrequenz wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$j(A \rightarrow B) = \int \sigma_A(\lambda) \phi_B(\lambda) F_\lambda(\lambda) d\lambda. \quad (1.12)$$

Abbildung 1.4 stellt beispielhaft das Produkt $\sigma \phi F_\lambda$, die spektrale Photolysefrequenz der Ozonphotolyse in der Troposphäre dar (Reaktion 1.6). Deutlich zu erkennen ist, dass dieser Photodissoziationsprozess hauptsächlich von Strahlung im UV-B-Bereich hervorgerufen wird. Zu längeren Wellenlängen hin wird der Prozess durch das Dissoziationsspektrum begrenzt. Im Bereich kürzerer Wellenlängen begrenzt die Verfügbarkeit solarer Strahlung die Photolyse. Aufgrund des ansteigenden Ozonabsorptionsquerschnitts bei abnehmender Wellenlänge trägt auch Strahlung unterhalb von 300 nm zur Ozonphotolyse bei.

Photolysefrequenzen können mit den absoluten Messtechniken der chemischen Aktinometrie (CA) (*Bahe et al.* [1979, 1980], *Dickerson et al.* [1982]) sowie mit radiometrischen Methoden (Spektralradiometrie SR, Filtrerradiometrie FR) (bspw. *Hofzumahaus et al.* [1999], *Junkermann et al.* [1989], *Kraus und Hofzumahaus* [1998], *Müller et al.* [1995], *Shetter und Müller* [1999]) bestimmt werden. Ein Überblick über die Methoden findet sich auch in *Clemmitshaw* [2004] und *Hofzumahaus* [2007]. Im Folgenden werden die verschiedenen Verfahren kurz dargestellt.

Chemische Aktinometrie

Gleichung 1.11 bildet die Grundlage der chemischen Aktinometrie, bei der die Bestimmung der Photolysefrequenz über Konzentrationsänderungen ausgesuchter Moleküle in der Gasphase erfolgt. Die chemische Aktinometrie stellt somit ein direktes Verfahren zur Messung von Photolysefrequenzen dar. Hierbei werden Gasgemische in Strömungsreaktoren aus strahlungstransparentem Material (bsp. Quarzglas) der Sonnenstrahlung ausgesetzt. Die Kenntnis der Molekülparameter σ_A und ϕ_B ist zur Bestimmung der Photolysefrequenzen nicht erforderlich. Für die Bestimmung von $j(\text{O}^1\text{D})$ kann beispielsweise eine $\text{O}_3/\text{N}_2\text{O}$ Mischung genutzt werden, bei der O^1D mit N_2O zu N_2 reagiert, welches anschließend detektiert wird (*Müller et al.* [1995]). Vergleiche zwischen chemischer Aktinometrie und Spektralradiometrie (*Hofzumahaus et al.* [2004], *Kraus et al.* [2000], *Shetter et al.* [2003]) ergaben Übereinstimmungen besser als 10 % für die Photolysen von O_3 und NO_2 .

Die chemische Aktinometrie wird, aufgrund ihres komplexen Aufbaus inklusive Gas-mischsystem und der geringen Zeitauflösung, selten zur Bestimmung von atmosphärischen Photolysefrequenzen eingesetzt.

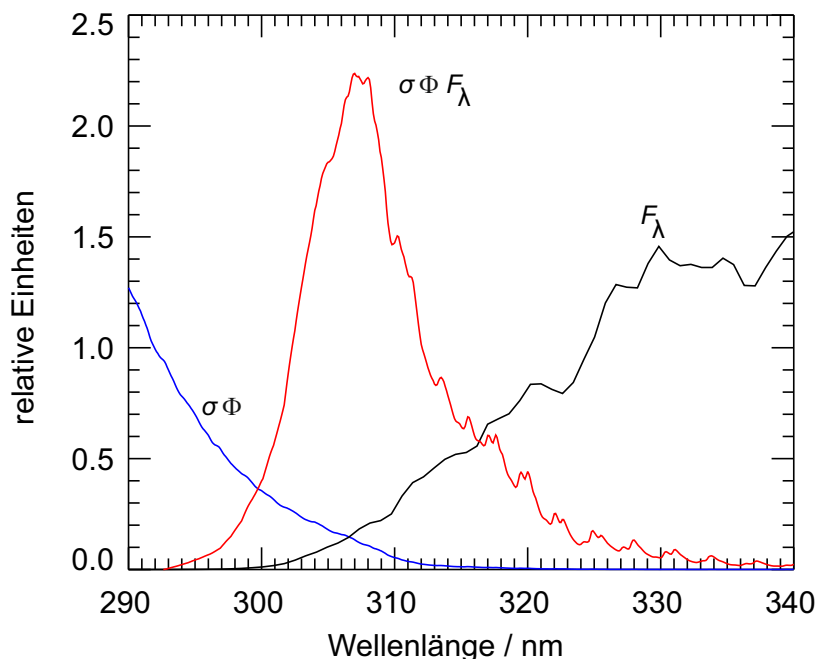


Abbildung 1.4.: Spektrale Photolysefrequenz $\sigma\phi F_\lambda$ ($10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ nm}^{-1}$) der Photodissoziation von Ozon (Reaktion 1.6), Dissoziationsspektrum $\sigma\phi$ (10^{-18} cm^2) und Messungen der spektralen aktinischen Flussdichte F_λ ($10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ nm}^{-1}$) (SZA = 33°) auf der Dachplattform des Forschungszentrum Jülich.

Filterradiometrie

Die Filterradiometrie stellt eine vereinfachte radiometrische Messmethode zur Bestimmung von Photolysefrequenzen dar. Bei Filterradiometern handelt es sich um Breitbandgeräte, die die aktinische Flussdichte integriert über ein bestimmtes Wellenlängenintervall detektieren. Die solare Strahlung tritt dabei über die Eingangsoptik in das Filterradiometer ein und trifft nach dem Passieren einer Kombination aus optischen Filtern auf den Detektor. Die relative spektrale Empfindlichkeit des Radiometers sollte annähernd dem Dissoziationsspektrum $\sigma_A \phi_B$ eines ausgesuchten Moleküls entsprechen. Das Detektorsignal ist somit proportional zur jeweiligen Photolysefrequenz. Die absolute Kalibration der Filterradiometer kann durch Messvergleiche mit Referenzgeräten (bsp. Spektralradiometer) durchgeführt werden.

Der Vorteil der Filterradiometer besteht in ihrem einfachen Aufbau und geringen Gewicht, weswegen sie weite Verbreitung bei Routinemessungen mit hoher Zeitauflösung finden. Nachteilig dagegen ist, dass aufgrund der spezifischen spektralen Empfindlichkeit des Systems nur eine Photolysefrequenz (bsp. $j(\text{O}^1\text{D})$, $j(\text{NO}_2)$) bestimmt werden kann (bsp. Hofzumahaus *et al.* [1992], Junkermann *et al.* [1989], Volz-Thomas *et al.* [1996]). Zudem können Temperaturabhängigkeiten in den molekularen Daten (bsp. $j(\text{O}^1\text{D})$) nicht berücksichtigt werden und müssen nachträglich durch geeignete Parametrisierungen korrigiert werden (Bohn *et al.* [2004]).

Spektralradiometrie

Der Einfluss atmosphärischer Parameter auf die spektrale aktinische Flussdichte ist wellenlängenabhängig. Aufgrund der unterschiedlichen spektralen Wichtung der aktinischen Flussdichte durch die molekularen Parameter weisen verschiedene Photolysefrequenzen unterschiedliche zeitliche und räumliche Verläufe auf. Deshalb existiert kein allgemein gültiger Zusammenhang zwischen den Photolysefrequenzen, sodass individuelle Messungen der einzelnen Photolysefrequenzen notwendig sind (*Kraus und Hofzumahaus* [1998]). Die im Rahmen dieser Arbeit angewendete Methode der Spektralradiometrie stellt die flexibelste und vielfältigste Methode zur Bestimmung von Photolysefrequenzen dar. Im Gegensatz zur chemischen Aktinometrie und zur Filtrerradiometrie ermöglicht sie, unter Verwendung der gemessenen spektralen aktinischen Flussdichten, die Berechnung aller Photolysefrequenzen zum Zeitpunkt der Spektrenaufnahme für welche die Molekülparameter σ_A und ϕ_B in Gleichung 1.12 bekannt sind.

Zur Messung der spektralen aktinischen Flussdichte können sowohl Systeme mit Doppelmonochromator (DM-SR) als auch mit Einzelmonochromator (SM-SR) eingesetzt werden. DM-SR zeichnen sich durch eine gute Unterdrückung von Streulicht (diffuse Strahlung, die durch Streuung im Inneren des Spektralradiometers entsteht) aus, was von besonderer Relevanz im UV-B-Bereich ist (bsp. *Hofzumahaus et al.* [1999], *Shetter und Müller* [1999]). Häufig dienen Photomultiplier als Detektoren. Bei schnell veränderlichen atmosphärischen Bedingungen (bsp. inhomogene Bewölkung) besteht ein Nachteil der DM-SR Systeme in der benötigten Scanzeit (bis zu einigen Minuten) für die Aufnahme eines Spektrums im UV- und VIS-Bereich. Dieser Nachteil verstärkt sich bei flugzeuggebundenen Messungen aufgrund der Fluggeschwindigkeit. Unter Feldbedingungen können darüber hinaus Stabilitätsprobleme in der Wellenlängengenauigkeit aufgrund der motorbetriebenen optischen Komponenten auftreten.

Die hohe zeitliche Auflösung, die aus der simultanen Messung des gesamten Wellenlängenbereichs resultiert, ist ein Vorteil der SM-SR Systeme. Als Detektoren dienen Photodioden Arrays (PDA) oder Charged Coupled Devices (CCD). Im SM-SR finden keine beweglichen Teile Anwendung, was eine höhere Stabilität im Vergleich zum DM-SR gewährleistet. Dies ist ein wichtiger Vorteil für flugzeuggestützte Messungen (bsp. *Jäkel et al.* [2005], *Stark et al.* [2007]). Ein Nachteil der SM-SR gegenüber den Doppelmonochromatoren ist die geringere Streulichtunterdrückung im UV-B-Bereich (bsp. *Eckstein et al.* [2003], *Jäkel et al.* [2005, 2006]).

In Tabelle 1.1 sind die im Rahmen dieser Arbeit mittels Spektralradiometrie bestimmten Photolysefrequenzen aufgelistet. Der Wellenlängenbereich troposphärischer Photolyseprozesse umfasst hauptsächlich den Bereich 290–420 nm. Eine Ausnahme ist die Photolyse von NO_3 im Bereich 420–640 nm. Die molekularen Parameter σ_A und ϕ_B sind für die wichtigsten Photolyseprozesse aus Labormessungen bekannt. Die verwendeten Literaturdaten für die molekularen Parameter der einzelnen Photodissoziationsprozesse sind den NASA-JPL (National Aeronautics and Space Administration-Jet Propulsion Laboratory) Empfehlungen (*Sander et al.* [2011]) und den Empfehlungen der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (*Atkinson et al.* [2004]) entnommen. Die Liste in Tabelle 1.1 ist beliebig erweiterbar. Allerdings bestehen für viele Substanzen größere Unsicherheiten bei den molekularen Daten, z.B. bei komplexen Carbonylverbindungen, die als Endprodukte beim Abbau atmosphärischer Kohlenwasserstoffe entstehen.

Tabelle 1.1.: Liste einiger wichtiger Photodissoziationsprozesse in der Troposphäre.

Prozess	Bereich	Notation
$\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2$	$\leq 340 \text{ nm}$	$j(\text{O}^1\text{D})$
$\text{HCHO} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{HCO}$	$\leq 335 \text{ nm}$	$j(\text{HCHO})_{\text{r}}$
$\text{HCHO} + h\nu \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$	$\leq 360 \text{ nm}$	$j(\text{HCHO})_{\text{m}}$
$\text{HNO}_3 + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	$\leq 350 \text{ nm}$	$j(\text{HNO}_3)$
$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$\leq 400 \text{ nm}$	$j(\text{H}_2\text{O}_2)$
$\text{HONO} + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$	$\leq 400 \text{ nm}$	$j(\text{HONO})$
$\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$\leq 420 \text{ nm}$	$j(\text{NO}_2)$
$\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$\leq 641 \text{ nm}$	$j(\text{NO}_3)_{\text{m}}$
$\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}(^3\text{P})$	$\leq 641 \text{ nm}$	$j(\text{NO}_3)_{\text{r}}$

1.5. Einfluss atmosphärischer Parameter auf die solare Strahlung

Verschiedene atmosphärische Parameter bestimmen die Absorptions-, Streu- und Reflexionsprozesse der solaren Strahlung in der Atmosphäre und an der Erdoberfläche. Eine geeignete Parametrisierung dieser Einflussfaktoren ist entscheidend für die Qualität der Ergebnisse aus Strahlungstransfermodellierungen. Im folgenden Abschnitt werden die atmosphärischen Haupteinflussfaktoren auf die aktinische Strahlung vorgestellt.

Die exponentielle Abschwächung oder Extinktion der direkten solaren Strahlung F_0 bei senkrechtem Durchlaufen der Atmosphäre wird durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben:

$$F_0(z, \lambda) = F_0^{\text{ex}}(\lambda) \exp\left(-\sum_i \tau_i(z, \lambda)\right). \quad (1.13)$$

Hierbei ist $F_0^{\text{ex}}(\lambda)$ die extraterrestrische direkte Strahldichte. Die optische Dicke τ ergibt sich als Summe der einzelnen optischen Dicken, die durch Absorptions- und Streuprozesse an Luftmolekülen, Aerosol und Wolken hervorgerufen werden.

Sonnenzenitwinkel

Unter wolkenfreien Bedingungen stellt der Sonnenzenitwinkel den Faktor dar, der die aktinische Flussdichte in der Atmosphäre am stärksten beeinflusst (*van Weele und Duynkerke* [1993]). Absorptions- und Streuprozesse solarer Strahlung nehmen mit zunehmender Weglänge durch die Atmosphäre (größerer Sonnenzenitwinkel) zu. Der Einfluss des Sonnenzenitwinkels auf den solaren Strahlungsfluss in der Atmosphäre wird durch den Luftmassenfaktor (siehe Gleichung 1.1) approximiert. Besonders deutlich ist dies im UV-B-Bereich, wo sich die Abschwächung durch Rayleighstreuung und Ozonabsorption mit zunehmender Weglänge verstärkt (siehe auch *Ruggaber et al.* [1994]). Dieses führt zu unterschiedlichen Formen der Tagesgänge von Photolysefrequenzen verschiedener Wellenlängenbereiche wie beispielsweise $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$.

Aerosol

Bei Aerosolen handelt es sich um eine Suspension fester oder flüssiger Schwebeteilchen in einem gasförmigen Medium. In der atmosphärischen Wissenschaft bezieht sich der

Begriff Aerosol jedoch häufig ausschließlich auf die Partikelphase. Die Definition von Aerosol schließt Wolken und Nebel mit ein. Jedoch werden in dieser Arbeit, wie allgemein üblich, Wolken und Nebel nicht zum atmosphärischen Aerosol gezählt.

Atmosphärisches Aerosol besteht aus Partikeln deren Größen im Bereich von einigen nm bis zu einigen μm liegen können. Die Partikel werden entweder direkt als primäres Aerosol in die Atmosphäre emittiert (z.B. Seesalzpartikel, Mineralstaub, Verbrennung fossiler Brennstoffe und Biomasse), oder entstehen durch chemische Reaktionen von Vorläufergasen. Während anthropogene Quellen atmosphärischen Aerosols hauptsächlich die Aerosolanzahldichte in der unteren Troposphäre beeinflussen, können Vulkanausbrüche auch die stratosphärische Anzahldichte erhöhen (*Ruggaber et al.* [1994]). Die Aerosolkonzentration in der Atmosphäre variiert abhängig von Jahreszeit und Ort stark. Die atmosphärische Lebensdauer von Aerosolpartikeln wird durch die Prozesse des Auswaschens, der Koagulation und der Sedimentation bestimmt und kann im Bereich von Minuten bis Wochen liegen.

Ein Maß für die durch Partikel verursachte exponentielle Abschwächung der Strahlung beim Durchlaufen der Atmosphäre liefert die aerosol-optische Dicke ($\text{AOD} = \tau_{\text{Aerosol}}$). Die AOD mittlerer Breiten hat ihr Maximum im Sommer und ihr Minimum im Winter. Dabei wird die Extinktion sowohl durch Absorptions- als auch durch Streuprozesse, abhängig von den optischen Eigenschaften der Aerosole, bestimmt.

Die Streuung an Aerosolpartikeln kann theoretisch durch die Mie-Theorie¹ beschrieben werden, bei der die Ausbreitung der Strahlung in Vorwärtsrichtung stärker als in Rückwärtsrichtung bezogen auf die Einfallrichtung der Strahlung ist. In Strahlungstransfermodellen wird der dimensionslose Asymmetriefaktor g genutzt, um die Winkelverteilung der diffusen Strahlung nach dem komplexen Streuvorgang zu beschreiben. Das Verhältnis von Streu- zu Extinktionskoeffizient wird in den Modellen durch die Einfachstreueralbedo ω beschrieben.

Streuprozesse haben im UV- und VIS-Bereich den größten Anteil an der Extinktion durch Aerosole. Der Absorptionsanteil an der Extinktion liegt typischerweise bei weniger als 10 %. Sie steigt im UV- und VIS-Bereich an, wenn die Aerosole beispielsweise Ruß enthalten (*Meier et al.* [1997]).

Da Aerosole als Wolkenkondensationskerne dienen, beeinflussen sie sowohl die Wolkenbildung als auch die Wolkeneigenschaften, die wiederum auf die solare Strahlung Einfluss nehmen (*Twomey* [1974]).

Ozon

Die Stärke der Absorption solarer Strahlung durch Ozon hängt von der integrierten Ozonkonzentration c_{O_3} entlang des Weges der Strahlung in der Atmosphäre ab. Eine gute Approximation hierfür ist das Produkt aus vertikaler Ozonsäulendichte t_{O_3} (cm^{-2}) und dem Luftmassenfaktor AMF (siehe Gleichung 1.1).

$$t_{\text{O}_3} = \int_0^\infty c_{\text{O}_3}(z) dz \quad (1.14)$$

t_{O_3} wird in der Einheit Dobson-Units (DU) ($1 \text{ DU} = 2.69 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) gemessen. Die Einheit gibt damit die hypothetische Dicke der Ozonschicht an, wenn man das Ozon am Boden konzentrieren würde ($100 \text{ DU} \hat{=} 1 \text{ mm}$ Ozonsäule bei 1013 hPa und 0°C). Der Großteil des atmosphärischen Ozons (ca. 90 %) befindet sich in der Stratosphäre.

¹Streng genommen beschreibt die Mie-Theorie nur die Streuung an sphärischen Partikeln.

Der verbleibende Teil ist troposphärisches Ozon. Dabei unterliegt die Ozonverteilung sowohl räumlichen als auch zeitlichen Schwankungen. Unterschiede in der geographischen Verteilung des stratosphärischen Ozons werden vorrangig durch die Brewer-Dobson-Zirkulation (*Brewer* [1949]) bestimmt. Die Ozonsäulendichte beeinflusst entscheidend den Verlauf der UV-B-Kante, die die Wellenlänge angibt ab der die UV-Strahlung nicht mehr vollständig absorbiert wird. Die Ozonsäule hat unterschiedlichen Einfluss auf die in Tabelle 1.1 aufgeführten Photolysefrequenzen. Da die solare Strahlung mit Wellenlängen $> 330\text{ nm}$ außerhalb der Hartley-Huggins-Absorptionsbanden unabhängig von der Absorption durch O_3 ist, verhält sich beispielsweise $j(\text{NO}_2)$ weniger sensitiv gegenüber Änderungen der Ozonsäule als $j(\text{O}^1\text{D})$.

Wolken

Der Einfluss von Wolken auf das aktinische Strahlungsfeld und auf Photolysefrequenzen wurde erstmals von *Madronich* [1987], *Thompson* [1984] sowie *van Weele und Duynkerke* [1993] untersucht. Verschiedene Messkampagnen (bsp. *Crawford et al.* [1999, 2003], *Früh et al.* [2000], *Junkermann* [1994], *Pfister et al.* [2000], *Thiel et al.* [2008]) haben den Strahlungstransport unter bewölkten Bedingungen genauer betrachtet. Wolken führen in der Regel zu einer Abschwächung der aktinischen Strahlungsflussdichte am Boden. Untersuchungen haben gezeigt, dass diese Abschwächung im UV-Bereich wellenlängenabhängig ist und mit zunehmender Wellenlänge ansteigt (bsp. *Crawford et al.* [2003], *Seckmeyer et al.* [1996]).

In Fällen durchbrochener Bewölkung kann es durch Reflexion zu einer Strahlungsüberhöhung im Vergleich zum wolkenlosen Fall kommen (*Crawford et al.* [2003], *Lantz et al.* [1996]). So wurden am Boden unter bestimmten Umständen kurzzeitige Anstiege der Photolysefrequenzen von bis zu 40% beobachtet (bsp. *Lantz et al.* [1996]).

Oberhalb von Wolken ist die aktinische Flussdichte im Vergleich zum wolkenlosen Fall meist überhöht. Grund hierfür ist die Reflexion an der Wolkenoberfläche, die zu einer stärkeren aufwärtsgerichteten Komponente der aktinischen Flussdichte führt. Flugzeugmessungen haben gezeigt, dass die Photolysefrequenzen unter diesen Bedingungen deutlich im Vergleich zu wolkenfreien Situationen erhöht sind (*Pfister et al.* [2000], *Shetter und Müller* [1999]). Innerhalb von Wolken kann es sowohl zu einer Zu- als auch zu einer Abnahme der aktinischen Flussdichte im Vergleich zu wolkenfreien Bedingungen kommen (*Palancar et al.* [2011]). Modellberechnungen von *Madronich* [1987] ergaben eine Überhöhung der aktinischen Flussdichten um den Faktor 2 bis 3 in den oberen Schichten einer Wolke. Ähnliche Anstiege konnten auch durch Messungen der aktinischen Flussdichte von *Vila-Guerau de Arellano et al.* [1994] beobachtet werden. Andererseits können bei durchbrochener Bewölkung neben Überhöhungen auch deutliche Reduktionen der Photolysefrequenzen auftreten (*Shetter und Müller* [1999]).

Die Wolkenalbedo (Quotient aus der von der Wolke reflektierten und der einfallenden Bestrahlungsstärke) wird durch die optische Dicke der Wolke COD (*engl.*: cloud optical depth) und deren Absorptionsverhalten bestimmt (*van Weele und Duynkerke* [1993]). Die COD kann nach *Slingo und Schrecker* [1982] für Wasserwolken wie folgt approximiert werden:

$$\text{COD} \cong \frac{3}{2} \frac{\text{LWC} \Delta z}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} r_{\text{eff}}}. \quad (1.15)$$

Hierbei ist LWC (*engl.*: liquid water content) der Flüssigwassergehalt der Wolke, Δz die geometrische Ausdehnung der Wolke, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ die Dichte flüssigen Wassers und r_{eff} der Effektivradius der Wolkentropfen.

Bodenalbedo

Die Bodenalbedo beeinflusst, insbesondere in niedrigen Höhen, die aufwärtsgerichtete Komponente der aktinischen Flussdichte. So führt ein Anstieg der spektralen Bodenalbedo zu einem Anstieg der gesamten aktinischen Flussdichte oberhalb des Bodens.

Aufgrund ihrer spektralen Abhängigkeit unterscheidet sich der Einfluss der Bodenalbedo auf die unterschiedlichen Photolysefrequenzen. Für die meisten Oberflächen nehmen die Albedowerte mit zunehmender Wellenlänge zu (*Feister und Grewe* [1995]). Bewachsene Oberflächen zeichnen sich darüber hinaus durch einen geringen Anstieg der Albedo im Bereich von 550 nm aus, der vom Chlorophyll hervorgerufen wird. Auch die Feuchtigkeit einer Oberfläche hat Einfluss auf deren Albedo. Die Beschaffenheit der Bodenoberfläche bestimmt ebenfalls die Abhängigkeit der Bodenalbedo vom Sonnenzenitwinkel (*Kimes et al.* [1987], *Rowe* [1993]). Die Bodenalbedo ist darüber hinaus zum Teil starken jahreszeitlichen und räumlichen Änderungen durch Vegetation und Landnutzung unterworfen.

Unter der Annahme einer Lambertschen (ideal diffus reflektierenden) Oberfläche mit Albedo A auf die direkte (F_0) und diffuse (F_\downarrow) Strahlung trifft, ergibt sich die gesamte aktinische Flussdichte für den Sonnenzenitwinkel ϑ_0 wie folgt (*Madronich* [1987]):

$$F = F_0 + F_\downarrow + F_\uparrow = F_0(1 + 2 A \cos(\vartheta_0)) + F_\downarrow(1 + A). \quad (1.16)$$

F_\downarrow und F_\uparrow geben den abwärts- bzw. aufwärtsgerichteten Teil der diffusen aktinischen Flussdichte an, die als isotrop angenommen werden.

1.6. Strahlungstransfermodelle

Zur Untersuchung der solaren Strahlung in der Erdatmosphäre existieren verschiedene Strahlungstransfermodelle. Die Modelle basieren auf Methoden zur Berechnung des solaren Strahlungsfeldes unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen. Sie umfassen in der Regel die numerische Lösung der Strahlungstransfergleichung (RTE, *engl.*: radiative transfer equation), die wie folgt angegeben werden kann (*Chandrasekhar* [1960], *Thomas und Stamnes* [1999]):

$$\frac{dL_\lambda}{ds} = -\beta_{ext}(L_\lambda + S_\lambda), \quad (1.17)$$

wobei β_{ext} den Extinktionskoeffizienten, S_λ den Quellterm und ds die zurückgelegte Wegstrecke des Lichtstrahls im Medium bezeichnet. Der Quellterm S_λ ist dabei definiert als:

$$S_\lambda = \frac{\omega}{4\pi} \int_{4\pi} \rho(\Omega, \Omega') L_\lambda(\Omega') d\Omega' + (1 - \omega) B_\lambda(T). \quad (1.18)$$

ω ist die Einfachstreueralbedo und $\rho(\Omega, \Omega')$ die Phasenfunktion, die die Wahrscheinlichkeit für Streuung von Strahlung aus der Richtung Ω' in die Richtung Ω angibt. Der Emissionsterm in Gleichung 1.18 (zweiter Summand) entspricht der Schwarzkörperstrahlung bei der Temperatur T und kann für Wellenlängen unterhalb von $4 \mu\text{m}$ vernachlässigt werden (*Mayer und Kylling* [2005]).

Ein Beispiel für einen RTE-Löser ist die am häufigsten genutzte und von *Chandrasekhar* [1960] und *Stamnes et al.* [1988] entwickelte Diskrete Ordinaten Methode (DOM), welche die Strahlungstransfergleichung in eindimensionaler Geometrie und planparalleler Atmosphäre löst. Hierbei wird das Strahlungsfeld in mehrere Ströme aufgeteilt. Die

Aufteilung drückt die Winkelabhängigkeit der Variablen in der Strahlungstransfergleichung aus und führt zu gekoppelten linearen Gleichungssystemen, die eine numerische Lösung der Transfergleichung erleichtern. Die Anzahl der verwendeten Ströme ist dabei nicht begrenzt. Bei der 2-Strommethode wird der Strahlungstransport beispielsweise nur in zwei diskrete Richtungen betrachtet. Mit steigender Anzahl der Richtungen steigt die Genauigkeit der berechneten Strahldichte, bei sich gleichzeitig vergrößerndem Rechenaufwand.

Einen anderen Ansatz zur Lösung des Strahlungstransferproblems stellt das Monte-Carlo Verfahren dar. Hierbei werden die Photonen vom Oberrand der Atmosphäre bis zum Wegende verfolgt. Die Streu- und Absorptionsprozesse entlang des Weges werden als stochastische Prozesse beschrieben und resultieren in unterschiedlichen freien Weglängen der Photonen.

Ein Überblick und Vergleiche verschiedener Strahlungstransfermodelle finden sich in *Koepke et al.* [1998], *van Weele et al.* [2000] und *Bais et al.* [2003]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Strahlungstransfermodell *uvspec* aus dem *libRadtran* (library for radiative transfer) Paket [*Mayer und Kylling*, 2005] genutzt. *Uvspec* verfügt über verschiedene Löser der Strahlungstransfergleichung und ermöglicht es, Strahldichten, Bestrahlungsstärken und aktinische Flussdichten im solaren und terrestrischen Bereich des Spektrums zu berechnen. Das Ablaufdiagramm von *uvspec* ist in Abbildung 1.5 dargestellt. Im Modell werden die atmosphärischen Parameter zunächst in optische Eigenschaften konvertiert, die als Eingabe für den RTE-Löser dienen. Die Lösung der Strahlungstransfergleichung liefert im Anschluss die verschiedenen Strahlungsgrößen für die jeweiligen atmosphärischen Bedingungen. In einem letzten Schritt können die Spektren beispielsweise durch Faltung mit der Instrumentenfunktion, Interpolation auf die gewählten Ausgabewellenlängen oder Integration nachbearbeitet werden.

Im UV und sichtbaren Bereich des solaren Spektrums zeigten sich unter wolkenfreien Bedingungen gute Übereinstimmung zwischen *uvspec* und Messungen von Bestrahlungsstärken und aktinischen Flussdichten in der Troposphäre und Stratosphäre (*Mayer und Kylling* [2005]).

Ein für atmosphärenchemische Prozesse ebenfalls häufig verwendetes Strahlungstransfermodell ist das Tropospheric Ultraviolet and Visible (TUV) Radiation Model (*Madronich* [1993]), mit dem spektrale Bestrahlungsstärken, spektrale aktinische Flussdichten und Photolysefrequenzen berechnet werden können.

Vergleiche zwischen Messungen und Modell sind immer auch durch die Genauigkeit und die Kenntnisse der Modelleingabeparameter begrenzt. Ein vollständiger Vergleich würde Messungen sowohl aller Modelleingabeparameter als auch aller Modellausgangsgrößen zur Strahlungsschließung erfordern. Die Hauptunsicherheit bei den Modellen liegt nicht in der Methode zur Lösung der Strahlungstransfergleichung, sondern in der Parametrisierung der Modelleingabeparameter, insbesondere von Aerosol und Wolken (*Weihs und Webb* [1997a]).

Untersuchungen von *Papayannis et al.* [1998], *Weihs und Webb* [1997b] und *Lefer et al.* [2003] haben gezeigt, dass genau spezifizierte Aerosolparameter wie aerosol-optische Dicke und Einfachstreueralbedo notwendig sind, um unter wolkenfreien Bedingungen eine Übereinstimmung von Messungen und Modell im Bereich von $\pm 10\%$ zu erzielen.

Das größte Problem und die größte Unsicherheit stellt jedoch die Parametrisierung der Wolken im Modell dar, die einen erheblichen Einfluss auf Photolysefrequenzen haben können (*Lefer et al.* [2003]). Die Probleme bei der Wolkenparametrisierung ergeben sich zum einen aus der Komplexität in Gestalt und optischen Eigenschaften der Wolken sowie der hohen zeitlichen und räumlichen Variabilität. Zum anderen werden Wolken

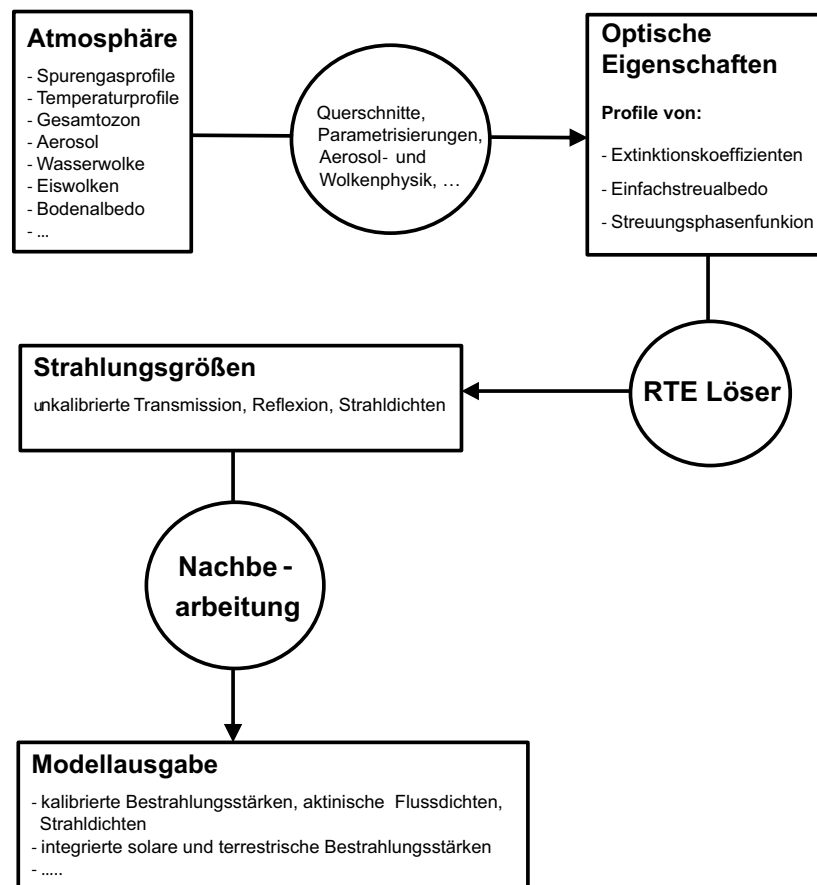


Abbildung 1.5.: Struktur des uvspec Strahlungstransfermodells. (adaptiert von *Mayer und Kylling* [2005])

in Modellen häufig vereinfacht als horizontal homogene Schichten angenähert, wodurch auch vertikale Strukturen nachgebildet werden können (*Lefer et al.* [2003]). In Fällen, in denen Informationen über die mikrophysikalischen Wolkenparameter zur Verfügung standen (z.B. Flüssigwassergehalt), zeigten sich gute Übereinstimmungen zwischen Messungen und Modellberechnungen (*Kylling et al.* [2005], *Thiel et al.* [2008], *Vila-Guerau de Arellano et al.* [1994]). Aus diesen Gründen können Modellrechnungen, insbesondere bei bewölkten Bedingungen, nur sehr eingeschränkt die Messungen der spektralen aktinischen Flussdichte ersetzen.

1.7. Messungen im Rahmen dieser Arbeit

In dieser Arbeit diente der Zeppelin NT (Zeppelin Neue Technologie) als Plattform für Messungen der spektralen aktinischen Flussdichte in der atmosphärischen Grenzschicht und das Forschungsflugzeug HALO (High Altitude and Long Range Research Aircraft) als Plattform für Messungen in der oberen Troposphäre und der unteren Stratosphäre.

Einen zentralen Aspekt dieser Arbeit stellt die Charakterisierung der aktinischen Eingangsoptiken von CCD-Spektralradiometern dar. Der Einfluss nichtidealer Winkelempfindlichkeiten der Optiken kann besonders flugzeuggebundene Messungen mit hohem

aufwärtsgerichteten Strahlungsanteil beeinflussen (bsp. Flüge über Wolken). Hierzu wurden Labormessungen und Strahlungstransferrechnungen durchgeführt, die in Kapitel 2 detailliert beschrieben werden.

Ursprünglich war im Rahmen dieser Arbeit die Durchführung von Messungen der spektralen aktinischen Flussdichte auf dem Forschungsflugzeug HALO während der atmosphärenchemischen Kampagne OMO (Oxidation Mechanism Observation) geplant. Die Messungen sollten zum einen der Berechnung von Photolysefrequenzen für spätere, atmosphärenchemische Betrachtungen dienen. Zum anderen sollten die gleichzeitigen Messungen der aktinischen Flussdichte und der spektralen Strahldichte durch DFG-Projektpartner an der Universität Leipzig genutzt werden, um eine Methode zur Gewinnung aktinischer Flussdichten aus Strahldichtemessungen und Modellrechnungen anzuwenden und überprüfen zu können.

Wegen wiederholter Verschiebungen der OMO-Kampagne wurden stattdessen drei photochemische Messkampagnen auf dem Zeppelin-NT mit Photolysefrequenzmessungen unterstützt (Kapitel 3). Diese Untersuchungen dienten zur Verbesserung des Verständnisses photochemischer Prozesse in der atmosphärischen Grenzschicht.

Der ursprünglich für die OMO-Kampagne geplante gemeinsame Einsatz der spektralen aktinischen Flussdichtemessungen und Messungen der spektralen Strahldichte wurde stattdessen während der HALO-Kampagne NARVAL (Next-Generation Aircraft Remote-Sensing for Validation Studies) durchgeführt und das Verfahren zur Gewinnung aktinischer Flussdichten mit Hilfe von Strahldichtemessungen erstmals angewendet (Kapitel 4.5).

2. Instrumentcharakterisierung

Die aktinische Flussdichte des gesamten 4π -Raumwinkels bestimmt die Photolysefrequenzen atmosphärischer Spurengase. Besonders unter wechselnden Bewölkungsbedingungen weist das aktinische Strahlungsfeld große zeitliche und räumliche Variabilitäten auf. Aus diesem Grund kommt einer hohen Zeitauflösung der Messungen auf sich fortbewegenden Plattformen besondere Bedeutung zu. Für die Messungen auf dem Zeppelin und dem Forschungsflugzeug HALO wurden deshalb im Rahmen dieser Arbeit CCD-Spektralradiometer eingesetzt, die eine simultane Messung der Wellenlängen mit einer Zeitauflösung von ca. 1 s erlauben. Die Wahl des Wellenlängenbereichs 280–650 nm ermöglicht die Bestimmung einer Vielzahl von atmosphärischen Photolysefrequenzen.

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über den Aufbau und die Kalibration der verwendeten Spektralradiometer. Darüber hinaus wurde der Einfluss nicht idealer Winkelempfindlichkeiten der Eingangsoptiken auf die Messungen untersucht. Zur Qualitätssicherung wurden zudem Messvergleiche der CCD-Spektralradiometer mit einem Doppelmonochromatorsystem durchgeführt.

2.1. Aufbau des Instruments

Zur 4π -Messung der spektralen aktinischen Flussdichten im Wellenlängenbereich 280–650 nm wurden zwei Spektralradiometer eingesetzt, die jeweils mit 2π -Eingangsoptiken den aufwärts- bzw. abwärtsgerichteten Teil der aktinischen Flussdichte erfassen. Den aktinischen Eingangsoptiken kommt bei den Messungen eine entscheidende Bedeutung zu. Sie sind so konzipiert, dass sie die Strahlung mit einer möglichst isotropen Winkelempfindlichkeit empfangen. Durch Verwendung dieser aktinischen Optiken unterscheiden sich die verwendeten Spektralradiometer von solchen, die spektrale Bestrahlungsstärken und somit den Photonenfluss durch eine ebene Fläche messen (siehe auch Abbildung 1.3).

Mit Hilfe von Lichtwellenleitern (LWL) wird die Strahlung zu zwei Monochromatoren (SR1, SR2) weitergeleitet, wo die spektrale Zerlegung und simultane Erfassung der Spektren erfolgt. Bei den Monochromatoren handelt es sich um Einzelmonochromatoren mit festem optischen Gitter und CCD-Detektor. Abbildung 2.1 zeigt ein Schema des Gesamtaufbaus am Beispiel des HALO-Instruments. Während das HALO-System in dieser Form schon bei der ersten wissenschaftlichen Testmission TECHNO im November 2010 zum Einsatz kam und in dieser Arbeit weiter charakterisiert und kalibriert wurde, musste das Instrument für die Zeppelinkampagnen neu aufgebaut werden. Die beiden HALO-Monochromatoren waren in einem Rackeinschub untergebracht, wohingegen sie beim Einsatz auf dem Zeppelin räumlich getrennt waren.

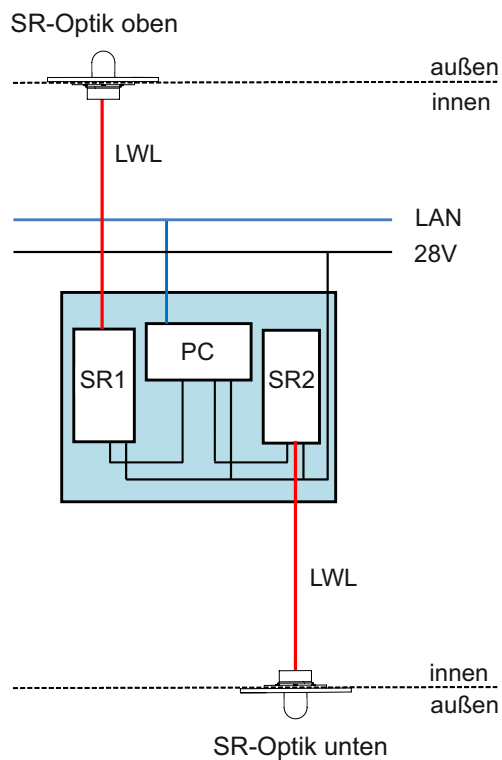


Abbildung 2.1.: Schematischer Aufbau eines 4π -Spektralradiometers am Beispiel des HALO-Instruments. SR-Optik bezeichnet die Eingangsoptiken an der Flugzeugoberseite bzw. -unterseite.

Aus den gemessenen Rohdaten können durch Absolutkalibrationen der Instrumente im Labor spektrale aktinische Flussdichten bestimmt werden. Sie bilden die Grundlage zur anschließenden Berechnung von Photolysefrequenzen.

2.2. Spektralradiometer

Bei den verwendeten Spektralradiometern handelt es sich um Gittermonochromatoren mit CCD-Detektor der Firma Carl Zeiss (Typ: MCS-CCD). Es wurden fünf baugleiche Geräte, die durch ihre Gerätenummern 45853, 62000, 62001, 62008 und 85235 unterschieden werden, eingesetzt. Die Spektralradiometer müssen im Labor und im Feld kalibriert werden, um auf Basis ihrer spektralen Empfindlichkeit die gemessenen Signale in spektrale aktinische Flussdichten ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{nm}^{-1}$) umrechnen zu können.

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die Funktionsweise der Spektralradiometer, die Kalibration, die Streulicht- und die Dunkelstromkorrektur. Die Kalibration umfasst ebenfalls die Bestimmung der Winkelpfindlichkeit der aktinischen Optiken, auf die detailliert in Kapitel 2.3 eingegangen wird.

2.2.1. Aufbau und Funktionsweise

Über einen Lichtwellenleiter, der an einem SMA Eingang befestigt ist, wird die Strahlung in das Spektralradiometer eingekoppelt. Das Gehäuse des Spektralradiometers ($177 \times 178 \times 75 \text{ mm}^3$) besteht aus Keramik, um eine hohe thermische Stabilität zu gewährleisten. Gitter und Detektor sind direkt am Gehäuse befestigt. Zusätzlich befindet sich das Spektralradiometer in einem luft- und wasserdichten Aluminiumgehäuse (Metcon, meteorologie consult). So wird ein wettergeschützter Außeneinsatz ermöglicht. Das Gesamtgewicht

des Spektralradiometers beträgt 4.5 kg. Ein sphärisches Beugungsgitter dient der spektralen Zerlegung der Strahlung, die anschließend auf das thermostatisierte (ca. +18°C) CCD-Detektorarray (Hamamatsu, S 7031-906, fensterlos, back-side-illuminated) mit einer Gesamtpixelzahl von 532 x 64, und einer Pixelgröße von $24 \times 24 \mu\text{m}^2$ auftrifft (siehe Abbildung 2.2). Hier erfolgt die Umwandlung der einfallenden Photonen in elektrische Ladungen, die über die 64 Reihen zusammengefasst, verstärkt und in elektrische Spannungen überführt werden. Mit Hilfe einer ADC-Schnittstellenkarte (FEE-M1, tec5 AG) werden diese Spannungen ausgelesen und in ein 16-bit Signal $S(\lambda)$ verwandelt. Über eine weitere Schnittstellenkarte (PD-USB01V2, tec5 AG) erfolgt der Anschluss an einen PC via USB (oder Ethernet). Geeignete Software (metcon GmbH) erlaubt die Vorgabe verschiedener Belichtungszeiten Δt , die Programmierung kontinuierlicher Messreihen und die Berechnung von Quicklookdaten.

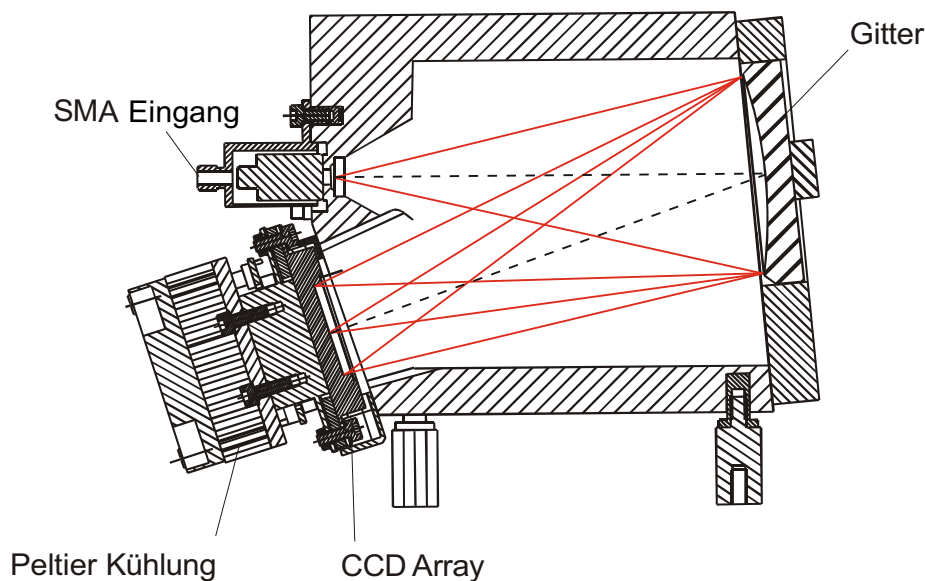


Abbildung 2.2.: Aufbau des CCD-Spektralradiometers MCS-CCD (Carl Zeiss). Der Strahlengang vom Eingang zum Detektor ist rot eingezeichnet. (adaptiert von Zeiss [2003])

2.2.2. Wellenlängenzuordnung

Die Wellenlängenzuordnung der einzelnen Pixel des CCD-Arrays basiert auf Messungen eines Hg-Ar-Linienstrahlers (LOT-QuantumDesign) und wird mit einem Polynom 3. Ordnung approximiert, dessen Parameter (c_0, c_1, c_2, c_3) beim Hersteller bestimmt wurden:

$$\lambda(n) = c_0 + c_1 \cdot n + c_2 \cdot n^2 + c_3 \cdot n^3. \quad (2.1)$$

n bezeichnet die Pixelnummer. Die Wellenlängenzuordnung wird im Labor durch erneute Vermessung eines Hg-Linienstrahlers (Pen-Ray Line Source, LOT) überprüft. So kann bei der Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit und bei späteren Messungen ggf. ein Wellenlängenoffset berücksichtigt werden.

Mit Hilfe dieser Messungen lässt sich ebenfalls, wie in Abbildung 2.3 dargestellt, die Apparatefunktion der Spektralradiometer bestimmen. Die Apparatefunktionen, die das spektrale Transmissionsprofil des Spektralradiometers charakterisieren und mit der Wellenlänge leicht variieren können, werden durch ihre Halbwertsbreite (FWHM, *full width*

at half maximum) quantifiziert.

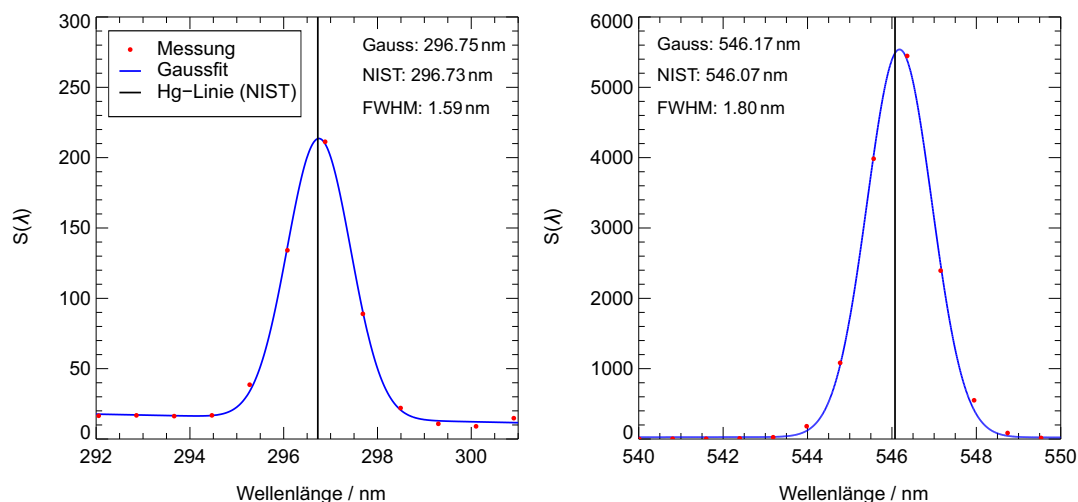


Abbildung 2.3.: Messungen von Hg-Emissionslinien (links: 296.73 nm, rechts: 546.07 nm) zur Überprüfung der Wellenlängenzuordnung und zur Bestimmung der Halbwertsbreite (FWHM) der Apparatfunktion (Spektralradiometer 62001, mittlerer Pixelabstand: 0.80 nm).

2.2.3. Kalibration der spektralen Empfindlichkeit

Die Beziehung zwischen gemessenem (untergrund- und streulichtbereinigtem) Messsignal $S(\lambda, \Delta t)$ und spektraler aktinischer Flussdichte $F_\lambda(\lambda)$ ist gegeben durch:

$$S(\lambda, \Delta t) \cdot D(\lambda, \Delta t) = F_\lambda(\lambda). \quad (2.2)$$

$D(\lambda)$ ist die spektrale Empfindlichkeit, $S(\lambda)$ das dimensionslose Messsignal des Spektralradiometers. Aufgrund der Gleichheit von spektraler Bestrahlungsstärke und spektraler aktinischer Flussdichte für $\vartheta = 0^\circ$, kann die spektrale Empfindlichkeit des Geräts durch Messung eines Bestrahlungsstärkestandards mit zertifizierter spektraler Bestrahlungsstärke E^{std} bestimmt werden:

$$D(\lambda, \Delta t) = \frac{E_\lambda^{\text{std}}(\lambda, \vartheta = 0)}{S(\lambda, \Delta t, \vartheta = 0)}. \quad (2.3)$$

Bei den Bestrahlungsstärkestandards handelt es sich um 1000 W Quarz-Halogenlampen (Gigahertz-Optik), die mit einer stabilisierten Spannungsversorgung (Opte-e-ma Engineering) betrieben wurden, um Schwankungen im Lampenstrom zu vermeiden. Während der Kalibration befand sich die Eingangsoptik auf einer optischen Schiene in einer ansonsten lichtdichten, schwarzen Box und war über einen Lichtwellenleiter mit dem Spektralradiometer verbunden. Da die Bestrahlungsstärkestandards für feste Abstände zertifiziert sind, musste die aktinische Eingangsoptik in einem bestimmten Abstand zum Standard positioniert werden. Details hierzu finden sich in Kapitel 2.3.1. Um durch den Aufbau die reale Messsituation widerzuspiegeln, wurden die Optiken in die auch später bei Flugzeugmessungen verwendeten Flansche eingebaut.

Messungen des Lampenstandards erfolgten mit verschiedenen Integrationszeiten (üblicherweise 3 ms bis 1000 ms) über den Wellenlängenbereich von ca. 245 bis 665 nm. Es

wurden dabei jeweils 50 Spektren gemessen, um durch anschließende Mittelung den Einfluss des Rauschens zu verkleinern. Längere Integrationszeiten (bsp. 1000 ms) dienen der Verbesserung des Signal-zu-Rausch Verhältnisses. Zusätzlich wurden Dunkelmessungen und Messungen mit einem optischen Kantenfilter durchgeführt. Letztere dienen der Streulichtkorrektur, welche in Kapitel 2.2.4 genauer beschrieben wird.

Die Messungen wurden zunächst im zertifizierten Abstand des Kalibrationsstandards durchgeführt. Zusätzlich wurden anschließend die gleichen Messungen bei geringem Abstand zum Standard wiederholt. Dies diente dazu das Signal-zu-Rausch Verhältnis bei kurzen Wellenlängen zu verbessern, um die spektrale Empfindlichkeit auch in diesem Bereich bestimmen zu können. Die so erhaltene Empfindlichkeit bei geringem Abstand wurde anschließend auf den zertifizierten Abstand skaliert. Der Skalierungsfaktor ergab sich dabei aus dem Verhältnis der Signale bei kurzer zu weiter Entfernung für Wellenlängen, die ein gutes Signal-zu-Rausch Verhältnis zeigten. Die Skalierung ist möglich, da die Form des Lampenspektrums nicht vom Abstand abhängt. Messungen mit verschiedenen Bestrahlungsstärkestandards zeigten keine signifikanten Unterschiede.

Die Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit $D(\lambda)$ erfolgte zunächst gemäß Gleichung 2.3 separat für jede Integrationszeit. Die daraus resultierenden Empfindlichkeiten sind exemplarisch für ein Spektralradiometer und zwei Integrationszeiten in Abbildung 2.4 rot dargestellt.

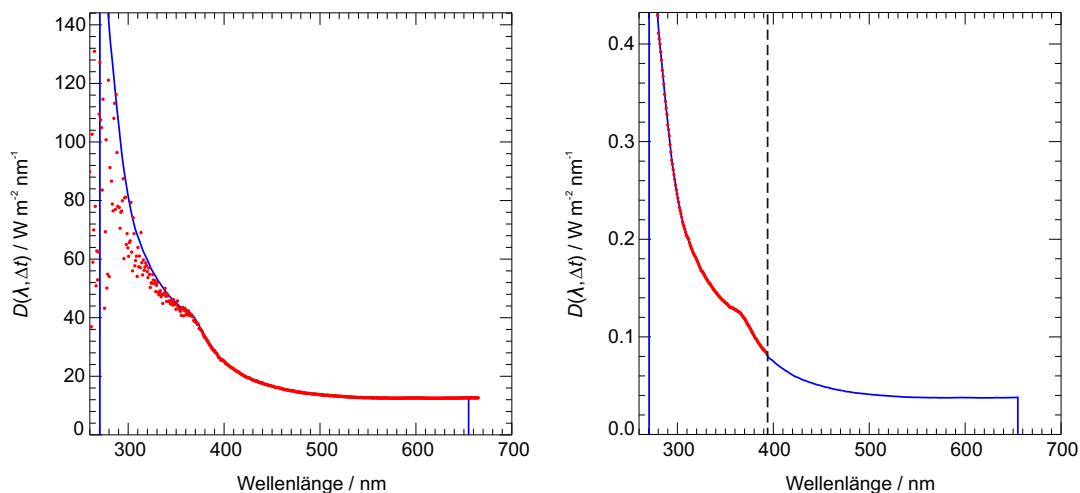


Abbildung 2.4.: Gemessene spektrale Empfindlichkeitsfunktion (rot) und die daraus abgeleitete finale spektrale Empfindlichkeit (blau) für die Integrationszeiten $\Delta t = 3 \text{ ms}$ (links) und 1000 ms (rechts) (Spektralradiometer 62000). Die Wellenlänge oberhalb derer Sättigung eintritt ist gestrichelt eingezeichnet.

Während kurze Integrationszeiten, aufgrund der geringen Signale bei kurzen Wellenlängen, zu einem starken Rauschen führen, kann bei längeren Integrationszeiten im sichtbaren Bereich Sättigung erreicht werden. Beide Fälle sind bei den spektralen Empfindlichkeiten in Abbildung 2.4 erkennbar. Die finalen spektralen Empfindlichkeiten ergaben sich für jede Integrationszeit aus einer sukzessiven Kombination der gemessenen Empfindlichkeiten der einzelnen Integrationszeiten. Dabei wurde mit der höchsten Integrationszeit für die kurzen Wellenlängen begonnen. Sobald Sättigung eintrat (siehe Abbildung 2.4, rechts) wurde zur nächst niedrigeren Integrationszeit gewechselt. Da-

bei konnten die Messungen unterschiedlicher Integrationszeiten aufgrund der Linearität einfach skaliert werden. Dieses Verfahren liefert die in Abbildung 2.4 blau eingezeichneten, finalen Empfindlichkeitsfunktionen. Darüber hinaus können die Verläufe auf weitere Integrationszeiten skaliert werden, mit denen während der Kalibration nicht gemessen wurde. So ist die spätere Wahl der Integrationszeiten bei Feldmessungen flexibel.

2.2.4. Dunkelsignal und Streulicht

Das Dunkelsignal setzt sich zum einen aus dem elektronischen Untergrund und zum anderen aus dem Dunkelstrom durch thermisch erzeugte Elektronen-Loch-Paare im Halbleitermaterial des CCD-Detektors zusammen. Zur Stabilisierung des Dunkelsignals wurde das CCD-Array thermostatisiert. Die Bestimmung des Dunkelsignals im Labor erfolgte zu Beginn und am Ende einer jeden Kalibration, indem der Strahlengang zwischen Lampe und aktinischer Eingangsoptik blockiert und die Optik mit einer schwarzen Kappe bedeckt wurde. Zwei Dunkelmessungen wurden durchgeführt, um zu überprüfen, ob der Untergrund während der Kalibration konstant war. Diese Kontrolle ist besonders für die geringen Signale im UV-B-Bereich wichtig, die durch eine falsche Korrektur des Dunkelsignals stark beeinflusst werden können. Das Mittel beider Dunkelsignalmessungen wurde anschließend von den Lampenspektren subtrahiert.

Einzelmonochromatoren weisen im Vergleich zu Doppelmonochromatoren einen höheren Streulichtanteil auf, der durch Streuung im Inneren des Geräts entsteht. Der Anteil des Streulichts am Gesamtsignal nimmt zu kürzeren Wellenlängen hin zu. Um die UV-B-Kante möglichst genau bestimmen zu können und den Einfluss des Streulichts auf die aktinischen Flussdichten und Photolysefrequenzen zu minimieren, ist eine Korrektur des Streulichteinflusses notwendig (siehe auch *Hofzumahaus et al.* [1999]). Eine Möglichkeit der Streulichtkorrektur bei den Kalibrationsmessungen im Labor besteht darin, einen optischen Kantenfilter im Lichtweg zwischen Kalibrationsstandard und aktinischer Optik zu positionieren. Der in dieser Arbeit verwendete Kantenfilter (WG320, Schott) unterdrückt sicher die Transmission von Strahlung mit Wellenlängen ≤ 300 nm, sodass das dann gemessene Signal aus Streuung der Strahlung im Bereich > 300 nm resultieren muss. Ein linearer Fit der dunkelstromkorrigierten Filtermessungen im Wellenlängenbereich 265 bis ca. 300 nm (abhängig vom verwendeten Spektralradiometer) mit anschließender Extrapolation über den gesamten vermessenen Wellenlängenbereich lieferte ein angenähertes Streulichtsignal, welches anschließend von den Messungen subtrahiert wurde (siehe Abbildung 2.5). Das Streulichtsignal nimmt dabei in der Regel zu längeren Wellenlängen hin leicht ab. Die Streulichtkorrektur bei atmosphärischen Messungen erfolgt analog zum Vorgehen bei der Absolutkalibration, wobei im Feld das atmosphärische Ozon als Kantenfilter dient. Eine genauere Beschreibung findet sich in Abschnitt 2.2.6.

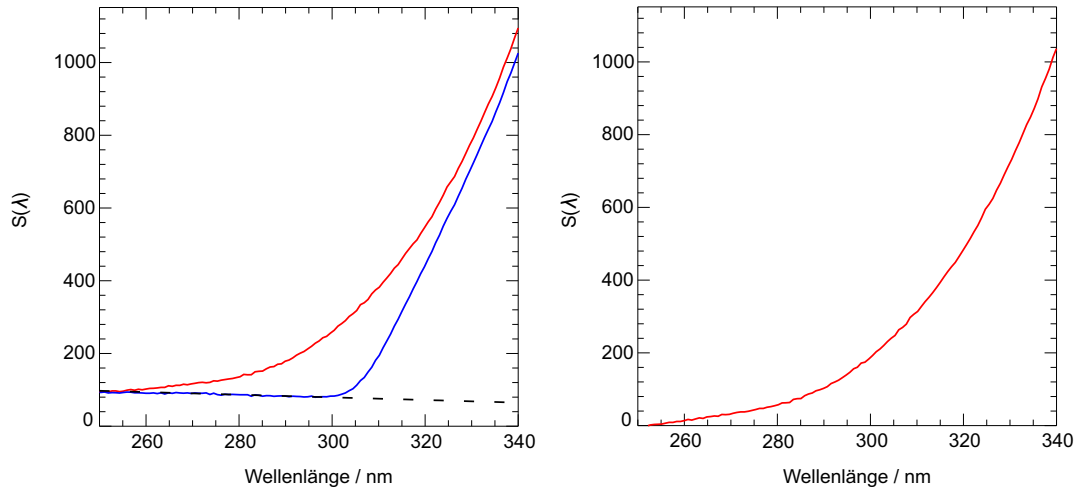


Abbildung 2.5.: Links: Untergrundkorrigiertes CCD-Signal bei Messung des Bestrahlungsstärkestandards (rot) und bei Verwendung eines optischen Kantenfilters (blau) mit zu korrigierendem Streulichtanteil (schwarz gestrichelt), rechts: Signal korrigiert um den Streulichtanteil (Spektralradiometer 62000, Integrationszeit 100 ms).

2.2.5. Feldkalibrationen

Mechanische Änderungen an den Spektralradiometern durch Ein- und Ausbau, insbesondere der Lichtwellenleiter, vor und nach den Kampagnen können die optischen Eigenschaften des Systems verändern. Dies macht eine Kalibration der Geräte im Feld erforderlich.

Die Kalibration der Spektralradiometer im Feld erfolgte mit portablen Transferstandards (35 W Lampen), die mit einer Halterung über die aktinische Optik gesetzt und mit einer Überwurfmutter befestigt werden konnten (siehe Abbildung 2.6). Die Halterung der Lampe schirmte dabei Strahlung von außen ab, sodass sie sich bei ausgeschalteter Lampe auch zur Messung des Dunkelsignals eignete.



Abbildung 2.6.: Feldkalibration mit einer 35 W Lampe samt Lüfter über der aktinischen Eingangsoptik auf der Zeppelin-Topplattform.

Die Feldkalibration setzt sich aus einer Dunkelmessung zu Beginn, Messungen des Lampensignals und einer abschließenden Dunkelmessung zusammen. Die Messungen wurden mit einer zweiten Lampe wiederholt. Analog zur Absolutkalibration wurden bei jedem der Messschritte jeweils 50 Spektren für unterschiedliche Integrationszeiten aufgenommen und anschließend gemittelt. Eine Kalibration des Spektralradiometers unter

Verwendung von 35 W Lampen erfolgte ebenfalls nach jeder Absolutkalibration im Labor, da die bei der Absolutkalibration bestimmten spektralen Empfindlichkeiten später entsprechend der Feldkalibrationen skaliert wurden. Die Kalibration mit den 35 W Lampen, die im Labor nach der Absolutkalibration durchgeführt wurde, wird im Folgenden als Referenzkalibration bezeichnet. Die Referenzkalibration muss dabei mit denselben Lampen durchgeführt werden, wie die aktuelle Feldkalibration.

Zur Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit auf Grundlage der Feldkalibration wurden nach der Dunkelsignalkorrektur zunächst, ähnlich wie bei der Absolutkalibration, beide Lampensignale sukzessive aus den Messungen einer Lampe mit verschiedenen Integrationszeiten zusammengesetzt. Die Mittelung der Quotienten aus Referenzkalibration und Feldkalibration beider Lampen lieferte den Skalierungsfaktor, der anschließend auf die Empfindlichkeiten aus den Absolutkalibrationen angewendet wurde (siehe Abbildung 2.7). Da bei der Kalibration im Feld kein Kantenfilter verwendet werden kann, sind Änderungen im Signal unterhalb von ca. 380 nm nicht sicher auf Änderungen der spektralen Empfindlichkeit zurückzuführen. Für Wellenlängen unterhalb von 380 nm wurden die Skalierungsfaktoren durch Extrapolation bestimmt.

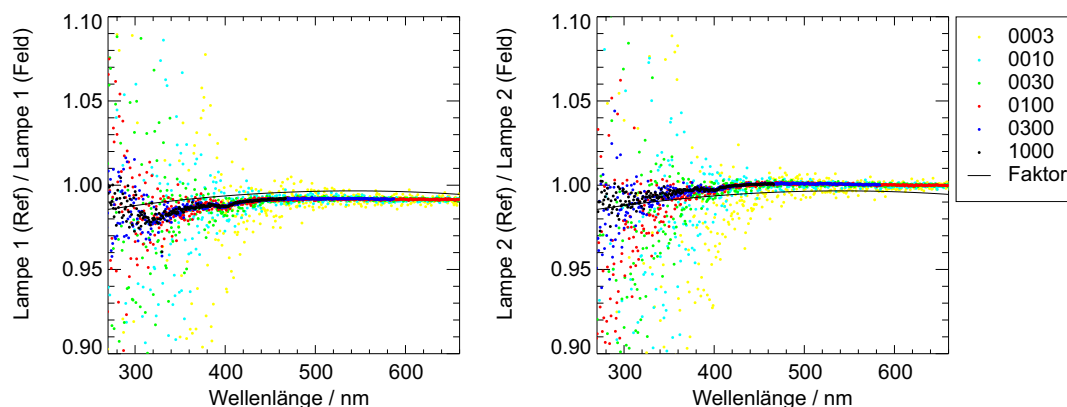


Abbildung 2.7.: Quotient der Messungen von Referenz- und Feldkalibration mit zwei verschiedenen Lampen. Die Farben zeigen unterschiedliche Integrationszeiten (ms). Der resultierende mittlere Skalierungsfaktor ist ebenfalls eingezeichnet (Spektralradiometer 62001).

2.2.6. Bestimmung der Grenzwellenlänge

Ozonabsorption führt zur UV-B-Kante unterhalb derer die gesamte solare Strahlung absorbiert wird. Messsignale für Wellenlängen unterhalb der UV-B-Kante können aus diesem Grund auf Streulicht zurückgeführt werden. Im Folgenden wird die Bestimmung einer individuellen Grenzwellenlänge vorgestellt, die den Wellenlängenbereich zur Korrektur des Streulichteinflusses begrenzt.

Während der Wellenlängenbereich zur Bestimmung des Streulichts bei der Absolutkalibration im Labor fest gewählt ist (siehe Abschnitt 2.2.4), wurde für jede atmosphärische Messung eine Grenzwellenlänge in Abhängigkeit von der Ozonsäule und des Sonnenzenitwinkels bestimmt. Diese grenzt den Bereich, in dem das Streulicht linear gefittet wird, nach oben hin ab. Die Untergrenze liegt dabei stets bei 270 nm. Als Grenzwellenlänge wurde die Wellenlänge gewählt bei der die spektrale aktinische Flussdichte sicher $< 2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ nm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ oder die Wellenlängen unterhalb der Grenzwellenlänge weniger als 0.5% zu $j(\text{O}^1\text{D})$ beitragen. Zunächst wurden Lookup Tables der Grenzwellenlänge auf

Basis von Strahlungstransferrechnungen mit uvspec und unter Variation der Parameter Ozonsäule und SZA unter wolkenlosen Bedingungen durchgeführt. Für die jeweiligen Messbedingungen konnten die Grenzwellenlängen dann aus dem Lookup Table extrahiert werden. Die SZA wurden bei Flugzeugmessungen aus den GPS-Daten berechnet. Die Ozonsäulen stammen aus einem dreidimensionalen Transportmodell für Spurengase in die Satellitendaten von OMI (Ozone Monitoring Instrument) assimiliert wurden.

In Abbildung 2.8 ist der Verlauf der Grenzwellenlänge in Abhängigkeit von der Ozonsäule und für verschiedene Sonnenzenitwinkel dargestellt. Mit steigender Ozonsäule und längeren Weglängen der Strahlung durch die Atmosphäre verschiebt sich die Grenzwellenlänge aufgrund der stärkeren Absorption der solaren Strahlung zu längeren Wellenlängen hin.

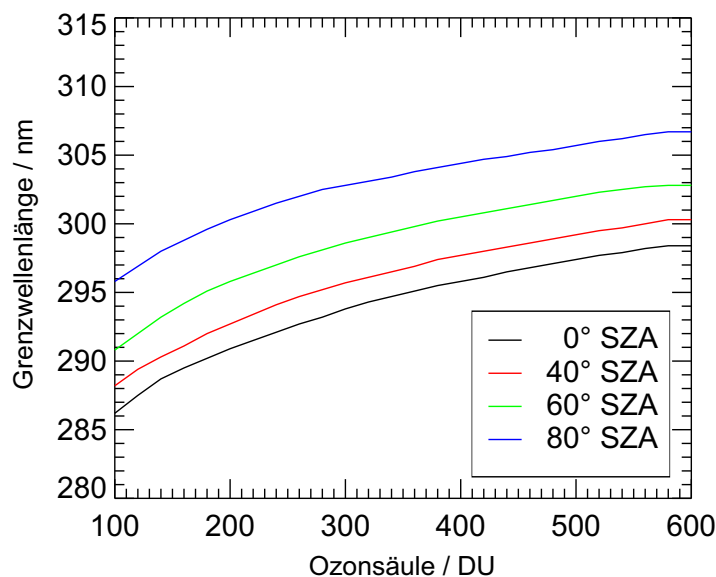


Abbildung 2.8.: Mit uvspec bestimmte Grenzwellenlänge in Abhängigkeit der Ozonsäule, für verschiedene Sonnenzenitwinkel und wolkenlose Bedingungen (Höhe = 15 km).

2.3. Eingangsoptiken

Die Messung der spektralen aktinischen Flussdichte über den gesamten Raum erfolgt mit zwei 2π -Eingangsoptiken, die jeweils eine Hemisphäre erfassen. Bei den aktinischen Einlässen handelt es sich um Quarzoptiken (Meteorologie Consult GmbH), welche in druckdichte Aluminiumgehäuse eingebaut sind. Eine Quarzoptik setzt sich dabei aus drei übereinanderliegenden gesandstrahlten Quarzglaskuppeln mit einer Dicke von je ca. 2 mm über einem kurzen Quarzstift zusammen. An der Unterseite der Optik befindet sich ein SMA-Adapter zum Anschluss eines Lichtwellenleiters (Leoni Fiber Optics GmbH).

Mehrfachstreuung und -reflexion der einfallenden Strahlung im Inneren der Optik führen im idealen Fall zu einer isotropen Winkelempfindlichkeit der aktinischen Einlässe (aktinisches Empfangsverhalten). Bisherige Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass die Empfindlichkeiten aktinischer Eingangsoptiken sowohl eine Abhängigkeit vom Polarwinkel ϑ , als auch von der Wellenlänge λ der einfallenden Strahlung aufweisen (bsp. Hofzumahaus et al. [1999], Shetter und Müller [1999], Volz-Thomas et al. [1996]).

Die Geometrie des Quarzdoms bedingt ein ungewolltes Ansprechverhalten, da durch die vertikale Ausdehnung des Doms Strahlung von der jeweils anderen Hemisphäre auf die Optik treffen kann. Diese vertikale Ausdehnung ist jedoch notwendig um ein aktinisches Empfangsverhalten zu erzielen. Das Übersprechen für Strahlung aus der gegenüberliegenden Hemisphäre kann durch Verwendung von horizontalen Schattenringen

unterhalb des Quarzdoms (siehe Abbildung 2.9) minimiert werden. Unter Bedingungen mit geringem aufwärtsgerichteten Strahlungsanteil, wie bodengebundenen Messungen bei geringer Albedo, stellt das Übersprechen kein Problem dar. Darüber hinaus ermöglichen Bodenmessungen den Einsatz von Schattenringen mit großem Durchmesser, die das Sichtfeld zusätzlich eingrenzen können. Anders ist die Situation bei Messungen auf Flugzeugen, wo die Größe des Schattenrings aus aerodynamischen Gründen auf die Größe des Einbauflansches beschränkt ist. Zudem ergibt sich mit zunehmender Flughöhe durch Streuung der Strahlung im unterliegenden Luftvolumen ein höherer aufwärtsgerichteter Strahlungsanteil, der eine 4π -Messung erforderlich macht und der bei Flügen über Wolken noch einmal deutlich erhöht sein kann. Das Übersprechen beider Optiken auf die jeweils andere Hemisphäre muss daher berücksichtigt werden. Neben diesem Übersprechen im Bereich $\vartheta > 90^\circ$ haben natürlich auch Abweichungen vom idealen Ansprechverhalten im Bereich $0^\circ \leq \vartheta \leq 90^\circ$ Einfluss auf die Messungen der aktinischen Flussdichte.

Um eine Über- oder Unterschätzung der Messungen durch das reale Ansprechverhalten korrigieren zu können, ist zunächst eine detaillierte Charakterisierung der Optiken im Labor notwendig. Die geometrische Empfindlichkeit $Z_p(\lambda, \vartheta, \varphi)$, der in dieser Arbeit verwendeten Eingangsoptiken, wurde mit einem neu entwickelten goniometrischen Aufbau experimentell bestimmt. Die zusätzliche Bestimmung der sogenannten Referenzebenen der Optiken war zunächst notwendig, um deren richtige Position im Aufbau zu gewährleisten.

2.3.1. Bestimmung der Referenzebenen

Die Kalibration von Spektralradiometern zur Bestimmung aktinischer Flussdichten mittels Bestrahlungsstärkestandards basiert auf der Übereinstimmung von aktinischer Flussdichte und Bestrahlungsstärke für Einfallswinkel $\vartheta = 0^\circ$ (siehe Abschnitt 2.2.3):

$$F_\lambda(\lambda, \vartheta = 0) = E_\lambda(\lambda, \vartheta = 0). \quad (2.4)$$

Bei den verwendeten Quarzhalogenlampen handelt es sich um Standards deren Bestrahlungsstärke, wie bei einer Punktquelle, umgekehrt proportional zum Quadrat des Abstands ist. Aus diesem Grund sind sie für feste Abstände ($z_0 = 700 \text{ mm}$) zertifiziert. Für eine Eingangsoptik mit einer Länge des äußeren Quarzdoms von 38 mm kann die Bestrahlungsstärke einer solchen Punktquelle vom oberen Punkt des Quarzdiffusors bis zum unteren Punkt um ca. 10% variieren. Die vertikale Ausdehnung der aktinischen Optik macht daher die Bestimmung einer Referenzebene notwendig.

Die Bestimmung der Referenzebene basiert auf dem Prinzip des äquivalent planen Empfängers (*engl.*: equivalent plane receiver (EPR)), bei dem die dreidimensionale aktinische Optik als planer Empfänger angesehen wird, auf den Strahlung aus dem Winkel $\vartheta = 0^\circ$ auftrifft. EPR und realer Empfänger haben dabei dieselbe Absolutempfindlichkeit bezogen auf eine Strahlungsquelle, die sich im Abstand z_0 von einem Referenzpunkt des realen Empfängers befindet. Die aktive Oberfläche des EPR ergibt sich als Projektion der Oberfläche des realen Empfängers auf eine ebene Fläche senkrecht zur optischen Achse der Optik. Die Entfernung Δz dieser Referenzebene von der Spitze des äußeren Quarzdoms (siehe Abbildung 2.9) ist dabei charakteristisch für jede Eingangsoptik. Ist die Referenzebene bestimmt, kann die Absolutkalibration durchgeführt werden, indem die Spitze der Optik im Abstand ($z^* = z_0 - \Delta z$) von der Lampe positioniert wird.

Die Bestimmung der Referenzebene Δz erfolgt über das Abstandsgesetz:

$$S(\lambda) = \text{const} \cdot z_0^{-2} \quad (2.5)$$

bzw. nach Umformung:

$$S(\lambda)^{-1/2} = \text{const}^{-1/2} \cdot z_0. \quad (2.6)$$

Wird $S(\lambda)^{-1/2}$ als Funktion von z^* ($= z_0 - \Delta z$) gemessen, kann Δz aus der Extrapolation auf $S(\lambda)^{-1/2} = 0$ erhalten werden. Die Referenzebene Δz weist eine geringe Abhängigkeit von der Wellenlänge auf.

Eine genaue Beschreibung und Herleitung des Konzepts des äquivalent planen Empfängers findet sich in *Hofzumahaus et al.* [1999]. Das Konzept ist unter der Bedingung gültig, dass die längliche Ausdehnung der Eingangsoptik klein gegenüber z_0 ist. Diese Bedingung war hier erfüllt. In Abbildung 2.10 sind exemplarisch die spektralen Verläufe der Referenzebenen der Zeppelin-Optiken für verschiedene Polarwinkel dargestellt. Erwartungsgemäß ist die Referenzebene annähernd rotationssymmetrisch.

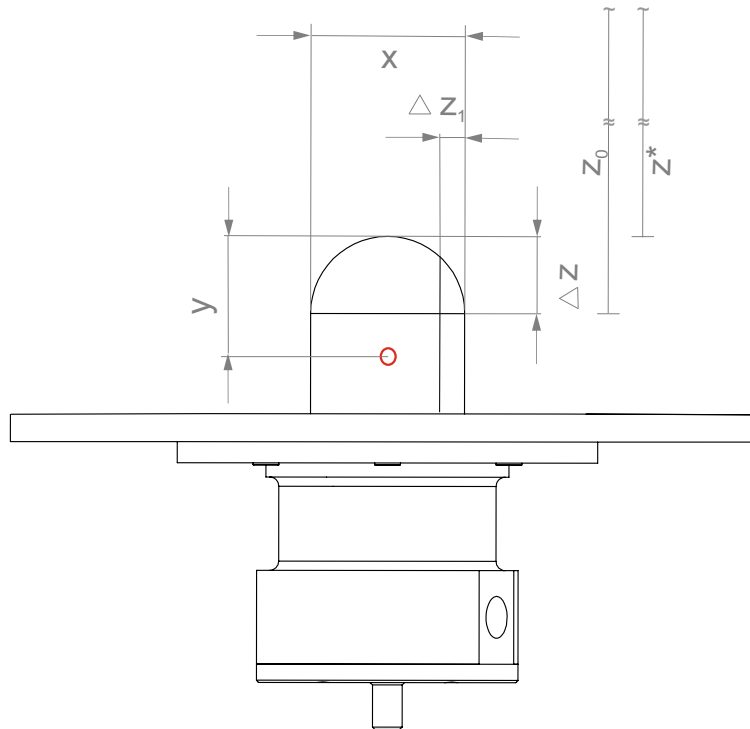


Abbildung 2.9.: Referenzebenen Δz , Δz_1 und daraus bestimmter Rotationspunkt (rot eingezeichnet) einer aktinischen Eingangsoptik.

Die experimentelle Bestimmung der Referenzebene der verwendeten Optiken für Polarwinkel 0° (Δz) erfolgte in der Vergangenheit für alle Eingangsoptiken als Bestandteil der regulären Absolutkalibration. In dieser Arbeit wurde zusätzlich die Referenzebene für Polarwinkel von 90° bestimmt (Δz_1) (siehe Abbildung 2.9). Auf diese Weise konnte für die goniometrischen Messungen der Rotationspunkt der Optik errechnet werden, bei dem die Referenzebenen, zumindest für die Polarwinkel 0° und 90° , denselben Abstand vom Bestrahlungsstärkestandard haben.

Mit der Notation aus Abbildung 2.9 muss für den zu bestimmenden Rotationspunkt gelten:

$$\frac{x}{2} - \Delta z_1 = y - \Delta z. \quad (2.7)$$

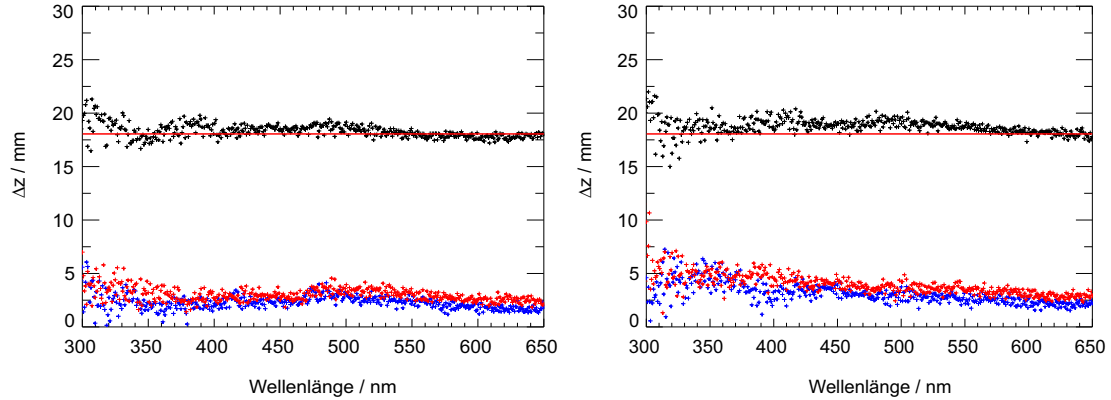


Abbildung 2.10.: Links: Referenzebenen Zeppelin-Optik (Zenit), rechts: Referenzebenen Zeppelin-Optik (Nadir) für Polarwinkel 0° (schwarz), 90° für zwei verschiedene Azimutwinkel (rot) und (blau). Die rote Linie zeigt die verwendeten, mittleren Δz von 18 mm.

Für die im nächsten Abschnitt beschriebenen Messungen der Winkelempfindlichkeit der Optiken wurden die Rotationspunkte entsprechend gewählt, um den Einfluss der unterschiedlichen Lage der Referenzebenen bei verschiedenen Polarwinkeln zu berücksichtigen.

2.3.2. Charakterisierung der Winkelempfindlichkeit

Die experimentelle Bestimmung der relativen geometrischen Empfindlichkeit $Z_p(\lambda, \vartheta, \varphi)$ der aktinischen Eingangsoptiken erfolgte mit einem goniometrischen Aufbau der es ermöglicht, die Eingangsoptik unter verschiedenen Polar- und Azimutwinkeln gegenüber einer Quarzhalogenlampe in einem abgedunkelten Raum zu positionieren. Dabei ergibt sich die Empfindlichkeit Z_p durch Normierung des Messsignals auf das Messsignal bei senkrechtem Einfall:

$$Z_p(\lambda, \vartheta, \varphi) = \frac{S(\lambda, \vartheta, \varphi)}{S(\lambda, \vartheta = 0, \varphi)}. \quad (2.8)$$

Für die Messungen wurde die Eingangsoptik inklusive Einbauflansch in der Mitte des von der Quarzhalogenlampe erzeugten Lichtkegels positioniert, sodass sie für alle Rotationswinkel gleichmäßig beschienen wurde. Die Spitze der Optik war dabei auf die Höhe der Glühwendel der Lampe ausgerichtet und die Drehachse der Optik wurde gemäß Gleichung 2.7 gewählt. Abbildung 2.11 zeigt eine schematische Darstellung des Aufbaus zur goniometrischen Bestimmung von $Z_p(\lambda, \vartheta, \varphi)$.

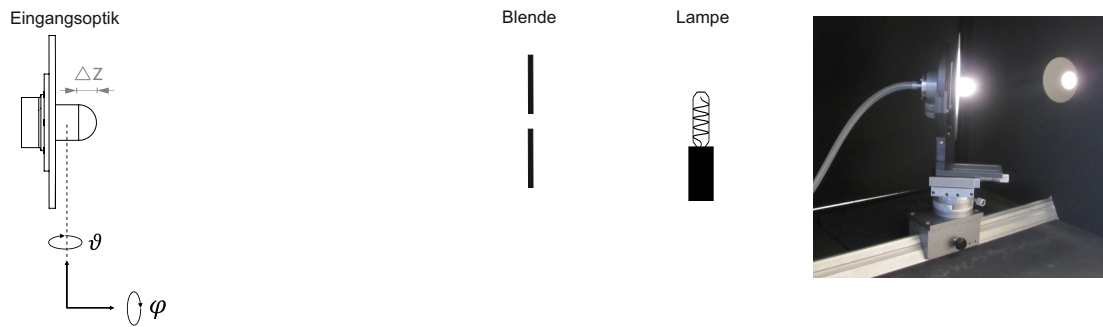


Abbildung 2.11.: Links: Schematischer Aufbau zur goniometrischen Bestimmung von $Z_p(\lambda, \vartheta, \varphi)$ der aktinischen Eingangsoptiken, rechts: im Goniometer eingespannte Eingangsoptik.

Die Messungen zur Winkelempfindlichkeit erfolgten für Polarwinkel im Bereich von 0° bis 90° mit einer Winkelauflösung von 10° und im Bereich 90° bis 125° mit einer Winkelauflösung von 5° . Die Erweiterung des Winkelbereichs über 90° hinaus ermöglichte es, das Ansprechverhalten der Optiken für Strahlung von der anderen Hemisphäre zu charakterisieren. Für jeden Polarwinkel wurden zudem in 10° -Schritten Messungen für die Azimutwinkel im Bereich von 0° bis 360° durchgeführt. In Abbildung 2.12 sind die Messpunkte (ϑ, φ) zur goniometrischen Bestimmung von $Z_p(\lambda, \vartheta, \varphi)$ dargestellt.

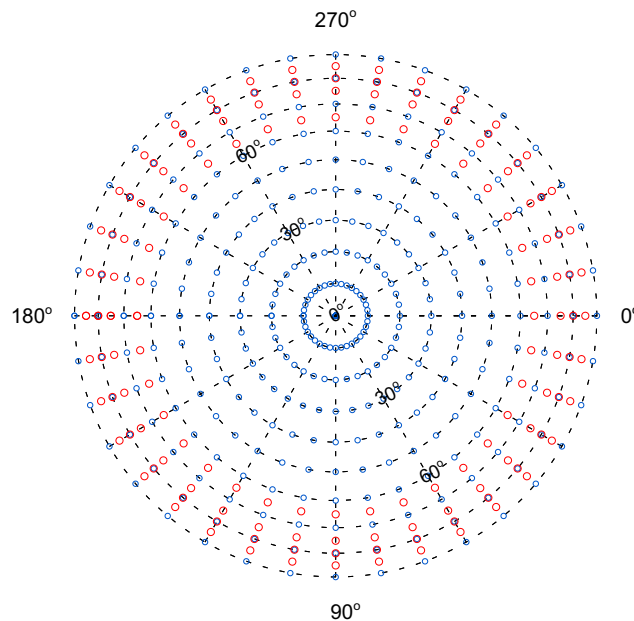


Abbildung 2.12.: Messpunkte (ϑ, φ) zur goniometrischen Bestimmung von $Z_p(\lambda, \vartheta, \varphi)$ ($0^\circ \leq \vartheta \leq 125^\circ$, $0^\circ \leq \varphi \leq 360^\circ$). Punkte zur Charakterisierung des Ansprechverhaltens für $\vartheta > 90^\circ$ sind rot gekennzeichnet und beziehen sich somit auf die gegenüberliegende Hemisphäre (Blick aus Zenitrichtung).

2.3.3. Messköpfe der Zeppelin-Kampagne

Konturdiagramme der bei $\vartheta = 0^\circ$ auf 1 normierten Empfindlichkeit $Z_p(400\text{ nm})$ der aktinischen Zeppelin-Eingangsoptiken sind in Abbildung 2.13 dargestellt. Die Abbildung zeigt die 2π -Winkelempfindlichkeit, wobei das Übersprechen für Strahlung von der jeweils anderen Hemisphäre nicht dargestellt werden kann. Wie in Abbildung 2.12 wurde hier eine Lambert-Projektion gewählt, bei der die projizierten Flächen proportional zu den entsprechenden Raumwinkeln sind. So wird der große Anteil der hohen Polarwinkel bei der Erfassung der aktinischen Flussdichten korrekt dargestellt.

Bei der Nadiroptik ergeben sich leicht höhere Werte von Z_p im Vergleich zur Zenitoptik. Da keine starke Abhängigkeit vom Azimutwinkel besteht, resultiert keine bevorzugte Einbaurichtung der Optiken für die Zeppelinmessungen. Die unterschiedliche Empfindlichkeit der Optiken ist auf Fertigungstoleranzen und damit verbundene Unterschiede in den Justierungen der Quarzdome zurückzuführen.

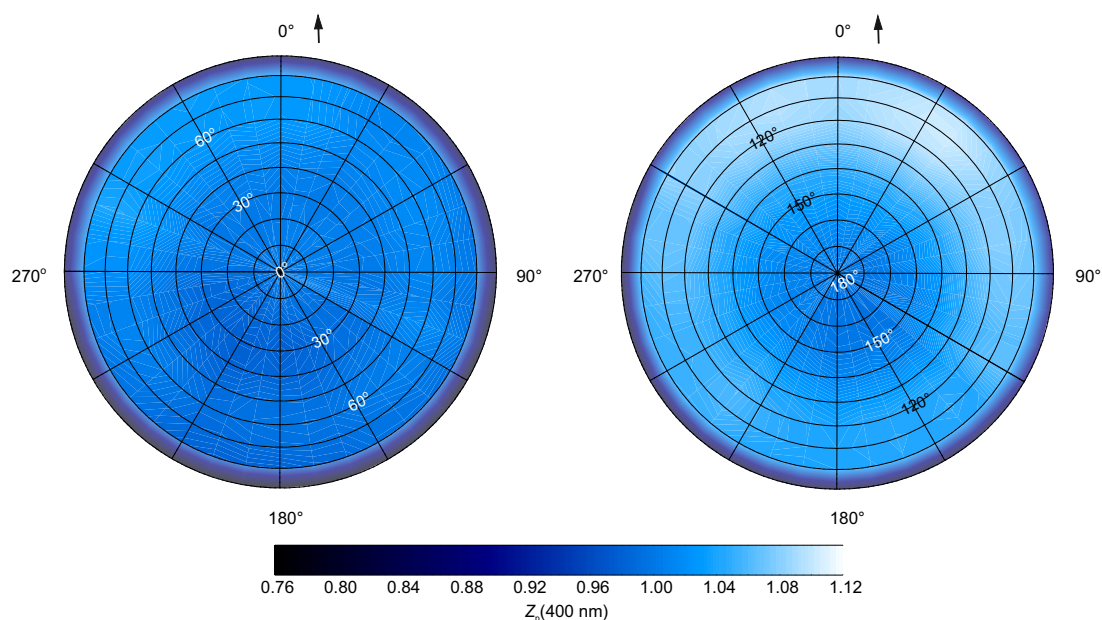


Abbildung 2.13.: Konturdiagramme der relativen Winkelempfindlichkeit $Z_p(400\text{ nm})$ der aktinischen Zeppelin-Optiken Zenit (links) und Nadir (rechts) als Funktion von Polarwinkel ϑ (0° – 180°) und Azimutwinkel φ (0° – 360°) (Lambert-Projektion mit Blick aus Zenitrichtung). Der Pfeil deutet die Flugrichtung an.

Das Übersprechverhalten beider Optiken für Strahlung aus der gegenüberliegenden Hemisphäre ist in Abbildung 2.14 gezeigt. Hier ist für beide Optiken die azimuthal gemittelte Empfindlichkeit $Z_p(400\text{ nm})$ mit Standardabweichung als Funktion des Polarwinkels dargestellt. Zum Vergleich ist die Empfindlichkeit eines isotropen 2π -Systems eingezeichnet. Beide Optiken zeigen eine relative Empfindlichkeit $Z_p(400\text{ nm}) > 0$ für $\vartheta > 90^\circ$ (Zenit) bzw. $\vartheta < 90^\circ$ (Nadir) und weisen erwartungsgemäß ein Übersprechen auf die andere Hemisphäre auf.

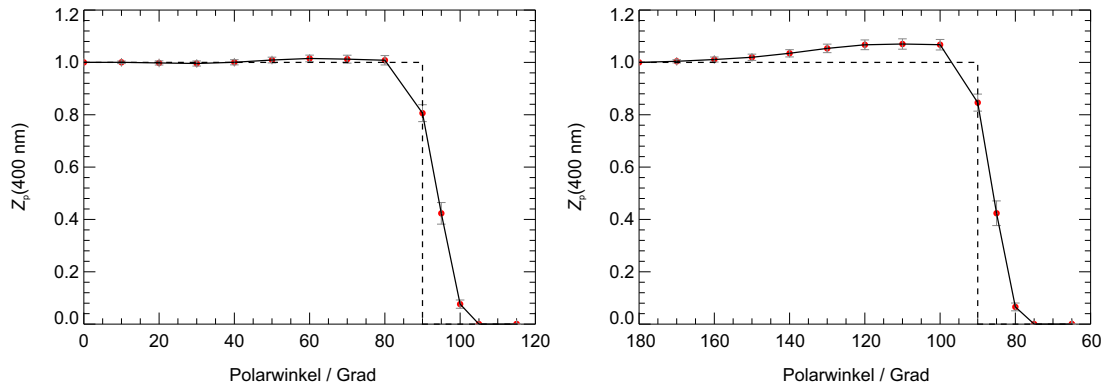


Abbildung 2.14.: Abhängigkeit der relativen Empfindlichkeit $Z_p(400 \text{ nm})$ der Zeppelinoptiken Zenit (links), Nadir (rechts) gemittelt über alle Azimutwinkel. Zum Vergleich ist die relative Empfindlichkeit eines idealen 2π -Systems eingezeichnet (gestrichelte Linie).

Abbildung 2.15 zeigt eine Polardarstellung von $Z_p(400 \text{ nm})$ des kombinierten 4π -Systems. Zum Vergleich ist die Empfindlichkeit eines idealen 4π -Systems als Einheitskreis eingezeichnet. Das System aus beiden Zeppelinoptiken weist bei dieser Wellenlänge eine leicht höhere Empfindlichkeit im Vergleich zum idealen System auf. Im Bereich des Horizonts trägt das Übersprechen beider Optiken auf die andere Hemisphäre zu deutlich höheren Werten und damit zu einem Abweichen vom isotropen Verhalten bei. Dies konnte auch für 4π -Systeme bei *Shetter und Müller* [1999], *Volz-Thomas et al.* [1996] sowie *Hofzumahaus et al.* [2002] beobachtet werden.

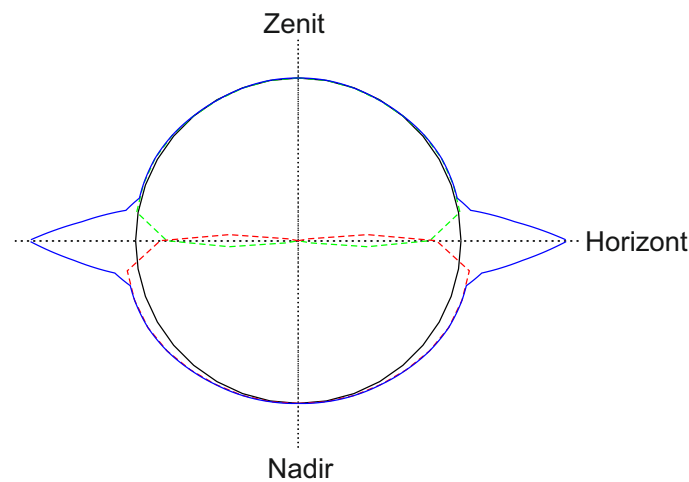


Abbildung 2.15.: Polardiagramm der relativen Empfindlichkeit $Z_p(400 \text{ nm})$ des Zeppelin 4π -Gesamtsystems (blau durchgezogen), Zenitoptik (grün gestrichelt) und Nadiroptik (rot gestrichelt). Zum Vergleich ist die Empfindlichkeit eines idealen 4π -Systems dargestellt (schwarze Linie).

Die Wellenlängenabhängigkeit von Z_p ist in Abbildung 2.16 als Quotient azimuthal gemittelter Empfindlichkeiten zur Referenzwellenlänge 400 nm dargestellt.

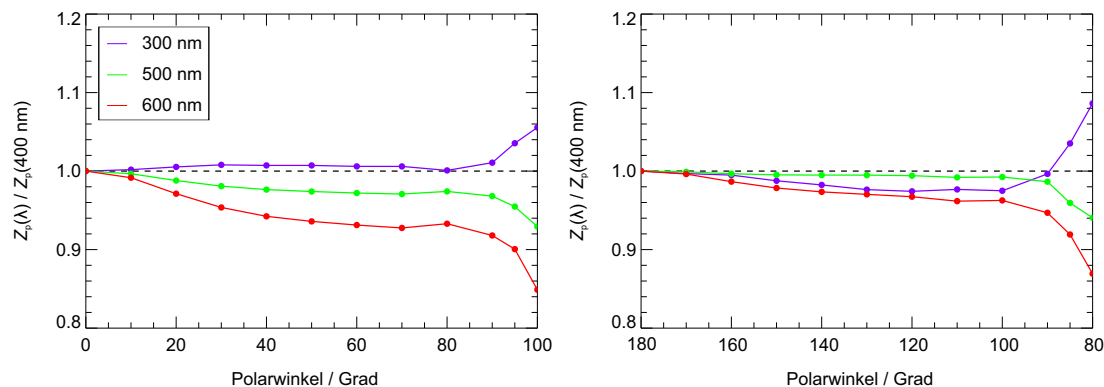


Abbildung 2.16.: Relative Wellenlängenabhängigkeit der Z_p der Zeppelinoptiken Zenit (links) und Nadir (rechts) gemittelt über alle Azimutwinkel.

Die Winkelempfindlichkeiten beider Optiken zeigen eine geringe Wellenlängenabhängigkeit. Dies gilt insbesondere für Einfallswinkel $\vartheta > 90^\circ$. Zu größeren Wellenlängen hin zeigt Z_p eine stärkere Abhängigkeit von ϑ .

2.3.4. Messköpfe der HALO-Kampagne

Abbildung 2.17 zeigt eine Konturdarstellung der bei $\vartheta = 0^\circ$ auf 1 normierten Empfindlichkeit $Z_p(400 \text{ nm})$ der aktinischen HALO-Eingangsoptiken. Im Vergleich zur Zenitoptik zeigt die Nadiroptik leicht geringere Werte von Z_p . Im direkten Vergleich zur Sensitivität der Zeppelinoptiken (Abbildung 2.13) sind die Werte etwas kleiner und es muss die unterschiedliche Farbskala beachtet werden.

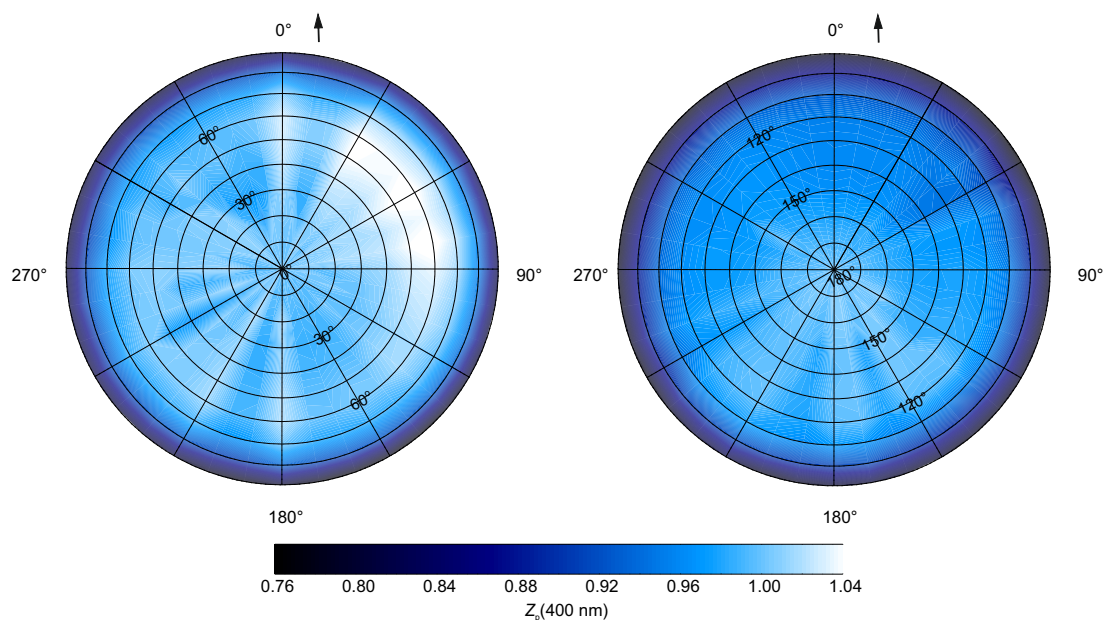


Abbildung 2.17.: Konturdiagramm der relativen Winkelempfindlichkeit $Z_p(400 \text{ nm})$ der aktinischen HALO-Optiken Zenit (links) und Nadir (rechts) als Funktion von Polarwinkel ϑ (0° – 180°) und Azimutwinkel φ (0° – 360°). Der Pfeil deutet die Flugrichtung an.

Die azimuthal gemittelte Empfindlichkeit in Abhängigkeit des Polarwinkels ist in Abbildung 2.18 dargestellt. Während die Zenitoptik für Polarwinkel $0^\circ \leq \vartheta \leq 70^\circ$ ein nahezu isotropes Verhalten aufweist, liegt die Empfindlichkeit der Nadiroptik für $10^\circ \leq \vartheta \leq 90^\circ$ unterhalb der idealen Empfindlichkeit.

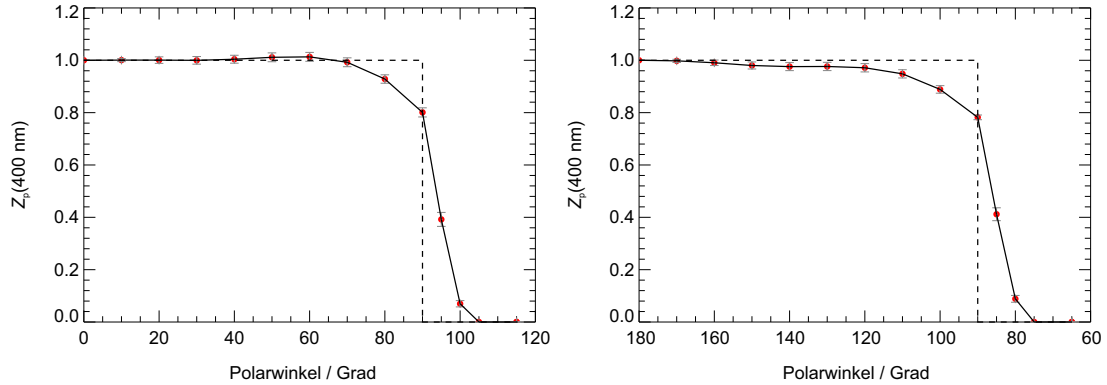


Abbildung 2.18.: Abhängigkeit der relativen Empfindlichkeit $Z_p(400 \text{ nm})$ der HALO-Optiken Zenit (links), Nadir (links) gemittelt über alle Azimutwinkel. Die relative Empfindlichkeit eines idealen 2π -Systems ist gestrichelt eingezeichnet.

Wie bei den Zeppelinoptiken zeigt sich auch bei den HALO-Optiken das erwartete Ansprechen für Strahlung aus der gegenüberliegenden Hemisphäre. Für die HALO-Messungen wurden bewusst Eingangsoptiken gewählt, deren Übersprechen auf die gegenüberliegende Hemisphäre geringer ist. Dies resultiert in einer Abweichung von der idealen Empfindlichkeit in Horizontnähe, führt aber zu einem verbesserten 4π -Verhalten, welches als Polardiagramm in Abbildung 2.19 dargestellt ist.

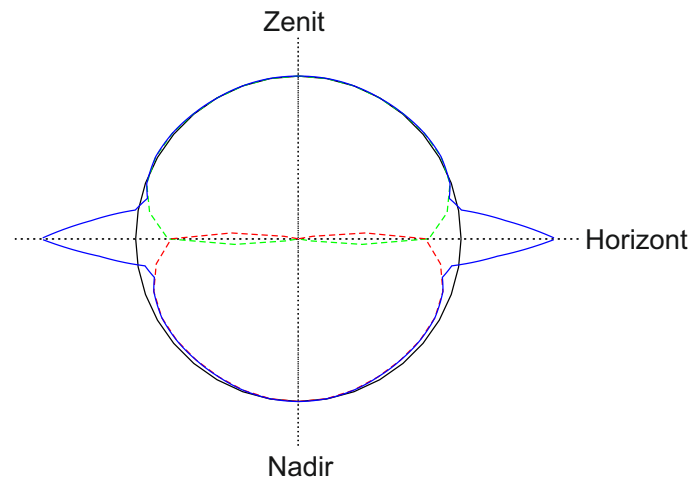


Abbildung 2.19.: Polardiagramm der relativen Empfindlichkeit $Z_p(400 \text{ nm})$ des HALO 4π -Gesamtsystems (blau durchgezogen), Zenitoptik (grün gestrichelt) und Nadiroptik (rot gestrichelt). Zum Vergleich ist die Empfindlichkeit eines idealen 4π -Systems dargestellt (schwarze Linie).

Das 4π -System aus HALO-Optiken zeigt ein annähernd isotropes Verhalten und weist, ähnlich zum Zeppelin-System, lediglich im Bereich des Horizonts zu hohe Werte der relativen Empfindlichkeit auf. Erkennbar ist die leicht höhere Sensitivität der Zenitoptik im Vergleich zur Nadiroptik für alle Polarwinkel.

Abbildung 2.20 zeigt den Quotienten azimuthal gemittelter Empfindlichkeiten für verschiedene Wellenlängen zur Referenzwellenlänge 400 nm. Wie bei den Zeppelin-Optiken weisen die Winkелеmpfindlichkeiten beider Optiken eine geringe Abhängigkeit von der Wellenlänge auf, insbesondere für Einfallswinkel $\vartheta > 90^\circ$.

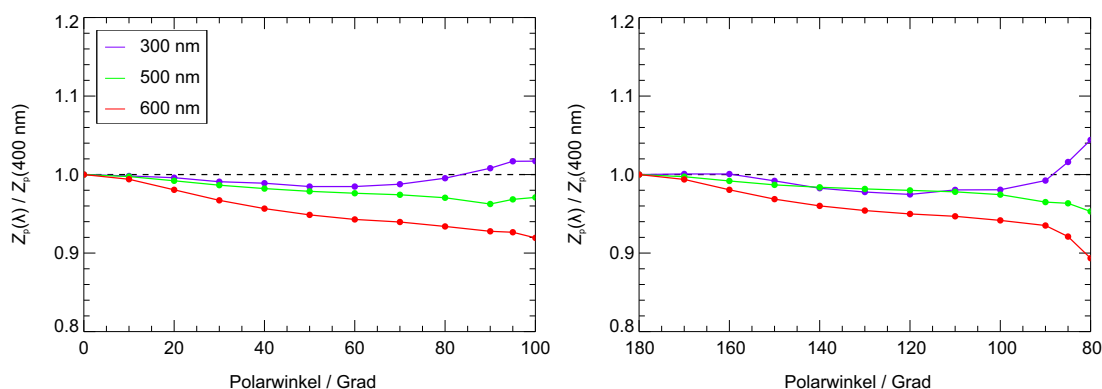


Abbildung 2.20.: Wellenlängenabhängigkeit der relativen Empfindlichkeit Z_p der HALO-Optiken Zenit (links) und Nadir (rechts) gemittelt über alle Azimutwinkel.

2.3.5. Eingebaute Messköpfe: Blickfeldbegrenzungen und Oberflächenreflexionen

Unter Berücksichtigung der Höhe des Quarzdoms (3.3 cm) und des Radius des Einbaufansches (9.8 cm) lässt sich berechnen, dass theoretisch Lichtstrahlen mit einem Einfallswinkel von 108° noch auf die Oberfläche der Optiken auftreffen können. Aufgrund der speziellen Einbausituationen der Optiken auf dem Zeppelin und auf HALO (siehe Kapitel 3 und 4) ist das Blickfeld der Optiken geometrisch begrenzt. Dieser Grenzwinkel ergibt sich auf dem Zeppelin im Mittel zu 95° für die Zenitoptik und 82° für die Nadiroptik. Die Winkelangaben beziehen sich dabei auf das 4π -System (siehe bspw. Abbildung 2.14). Bei HALO können Lichtstrahlen mit einem Einfallswinkel von 90° – 103° je nach Blickrichtung noch auf die Oberfläche der Optiken treffen. Im Folgenden wird ein konservativer Grenzwinkel von 100° für die Zenitoptik und 80° für die Nadiroptik angenommen.

Obwohl das Blickfeld durch die Einbausituation begrenzt ist, müssen Reflexionen an der Zeppelin-Topplattform bzw. an der HALO-Außenhülle berücksichtigt werden. In Abbildung 2.21 sind spiegelnde und diffuse Reflexion an einer Oberfläche dargestellt. Spiegelnde Reflexion tritt bei glatten Oberflächen auf und bezeichnet die Reflexion bei welcher der Reflexionswinkel dem Einfallswinkel entspricht. Raue Oberflächen hingegen weisen diffuse oder gemischte Reflexion auf.

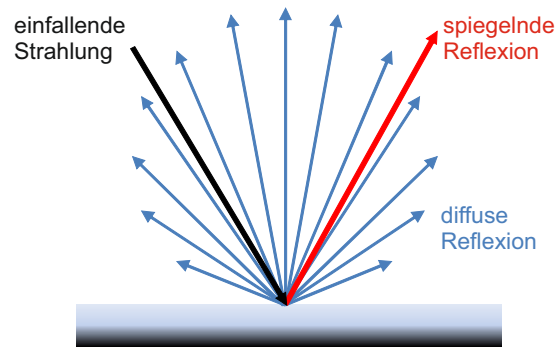


Abbildung 2.21.: Spiegelnde und diffuse Reflexion (adaptiert von *Scott* [1988]).

Mit $Z_p(\text{refl})$ werden im Folgenden die aus den Reflexionen resultierenden Winkelempfindlichkeiten bezeichnet. Zur Verminderung von Reflexionen wurde die weiße Topplattform des Zeppelins im Bereich des aktinischen Einlasses mit einer schwarzen Kunststoffolie beklebt. Die Bestimmung von $Z_p(\text{refl})$ durch spiegelnde Reflexion erfolgte im Labor an einem Probestück der schwarzen Folie, wie in Abbildung 2.22 (a) und (b) erkennbar.

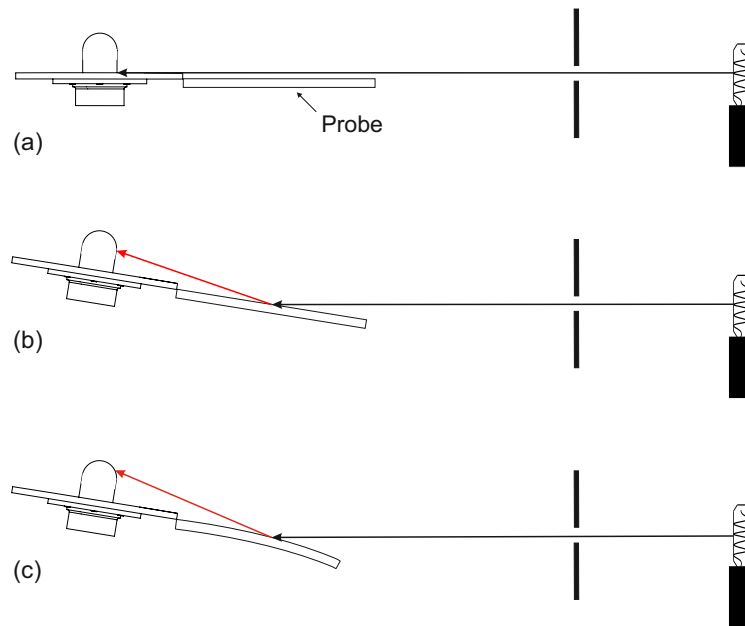


Abbildung 2.22.: Aufbau zur Bestimmung von $Z_p(\text{refl})$ mit schwarzer Zeppelfolie und HALO-Flansch für den Polarwinkel 90° (a) und rotierte Anordnung zur Bestimmung von $Z_p(\text{refl})$ für Polarwinkel $< 90^\circ$ (b). Der HALO-Flansch wurde sowohl in seitlicher (b) als auch in paralleler (c) Ausrichtung vor der Optik positioniert.

In Abbildung 2.23 (links) ist der Verlauf von $Z_p(\text{refl})$ für die schwarze Folie auf der Zeppelin Topplattform in Abhängigkeit des Polarwinkels für zwei senkrecht zueinander stehende Laufrichtungen der Folie dargestellt. Die Daten sind über den Wellenlängenbereich 320–420 nm gemittelt. Die Folie zeigt eine geringe spiegelnde Reflexion, die wenig von der Laufrichtung der Folie und der Wellenlänge abhängt. Der maximale Einfluss der Reflexion auf die Winkelempfindlichkeit im dargestellten Wellenlängenbereich liegt bei

einer Erhöhung um ca. 6% für einen Polarwinkel von 84° . Aufgrund der Einbausituation der Nadiroptik ist kein signifikanter Einfluss durch Reflexionen zu erwarten, da sich keine spiegelnden Oberflächen auf der Höhe des Einbauflasses befanden.

Bei den HALO-Optiken ergibt sich ein stärkerer Einfluss durch Reflexion an der weiß lackierten HALO-Außenhaut (siehe Abbildung 2.23 (rechts)), die anhand eines Flansches mit Originallackierung untersucht wurde. Aufgrund der leichten, einseitigen Wölbung der Flugzeughülle, ergibt sich zusätzlich eine deutlichere Abhängig von $Z_p(\text{refl})$ von der Orientierung des Flansches vor der Eingangsoptik. Der maximale Einfluss der Reflexion auf die Winkelempfindlichkeit liegt bei einem Polarwinkel von 85° bei einer Erhöhung um ca. 42% (parallele Ausrichtung) und ca. 15% (seitliche Ausrichtung). Bei seitlicher Ausrichtung zeigt sich ein Einfluss der spiegelnden Reflexion auch für Polarwinkel $> 90^\circ$.

Goniometrische Messungen der diffusen Reflexion zeigten, dass deren Einfluss bei Zeppelin und HALO vernachlässigbar ist.

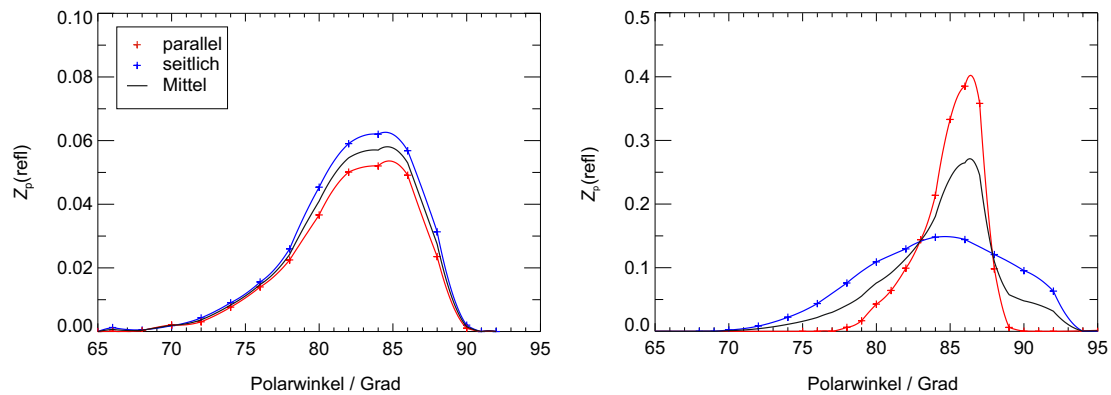


Abbildung 2.23.: Links: $Z_p(\text{refl})$ durch spiegelnde Reflexion an der Zeppelin Topp-lattform (gemittelt über die Wellenlängen 320–420 nm). Das Probestück der Folie wurde dabei seitlich und parallel vor der Optik positioniert. Rechts: $Z_p(\text{refl})$ durch spiegelnde Reflexion an einem HALO-Flansch.

Die Winkelempfindlichkeit der Optiken unter Berücksichtigung der spiegelnden Reflexion und des Grenzwinkels wird im Folgenden mit Z_p^Z (Zenitoptik) und Z_p^N (Nadiroptik) bezeichnet. Die Winkelempfindlichkeit des 4π -Systems aus Kombination von Z_p^Z und Z_p^N ist als Polardiagramm in Abbildung 2.24 für die Zeppelinoptiken (links) und die HALO-Optiken (rechts) dargestellt und wurde bei der Bestimmung der Korrekturfaktoren Z , deren Beschreibung im nächsten Abschnitt erfolgt, berücksichtigt.

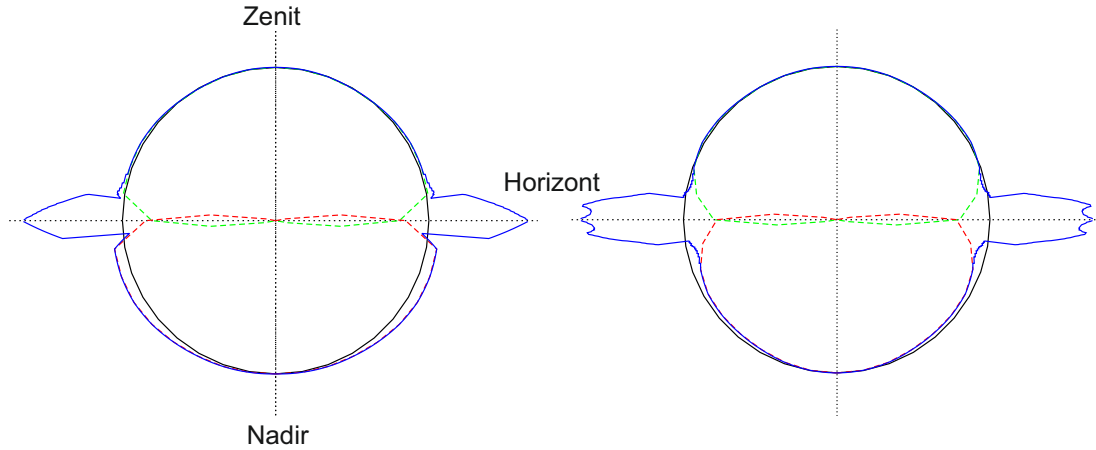


Abbildung 2.24.: Polardiagramme der relativen Empfindlichkeiten $Z_p(400 \text{ nm})$ des 4π -Gesamtsystems (blau durchgezogen), Zenitoptik (grün gestrichelt) und Nadiroptik (rot gestrichelt) für Zeppelin (links) und HA-LO (rechts). Die Einflüsse der spiegelnden Reflexionen sowie der Grenzwinkel sind berücksichtigt.

2.4. Korrekturfaktoren

Zur Korrektur der Messungen mit Eingangsoptiken, deren relative Empfindlichkeit $Z_p(\lambda, \vartheta, \varphi)$ von der idealen isotropen Empfindlichkeit abweicht, wurden Korrekturfaktoren Z berechnet.

Die Berechnung der Korrekturfaktoren basiert zum einen auf den goniometrisch bestimmten Werten der Winkelempfindlichkeit Z_p und zum anderen auf Modellrechnungen der Strahldichtevertellung beider Hemisphären. Die folgenden Abschnitte beschreiben das Berechnungsverfahren und geben einen Überblick über die Modellrechnungen der Strahldichtevertellungen. Darüber hinaus werden Werte der Korrekturfaktoren für verschiedene atmosphärische Bedingungen vorgestellt.

2.4.1. Berechnung der Korrekturfaktoren

Die aktinische Flussdichte F setzt sich aus dem abwärtsgerichteten Anteil F^\downarrow und dem aufwärtsgerichteten Anteil F^\uparrow zusammen. Der abwärtsgerichtete Anteil besteht dabei aus der direkten Komponente $F_{\text{dir}}^\downarrow$ und der diffusen Komponente $F_{\text{dif}}^\downarrow$, der aufwärtsgerichtete Anteil nur aus der diffusen Komponente F_{dif}^\uparrow :

$$\begin{aligned} F &= F^\downarrow + F^\uparrow = F_{\text{dir}}^\downarrow + F_{\text{dif}}^\downarrow + F_{\text{dif}}^\uparrow \\ &= F_{\text{dir}}^\downarrow + \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} L^\downarrow(\vartheta, \varphi) \sin(\vartheta) d\vartheta d\varphi + \int_0^{2\pi} \int_{\pi/2}^\pi L^\uparrow(\vartheta, \varphi) \sin(\vartheta) d\vartheta d\varphi. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Der im Folgenden definierte Korrekturfaktor Z ermöglicht es, die unkorrigierten 4π -Messwerte F_u um den Einfluss der nichtidealen Winkelempfindlichkeit zu korrigieren.

$$F_u = Z \cdot F. \quad (2.10)$$

Dieser dimensionslose Korrekturfaktor wurde erstmals in *Hofzumahaus et al.* [1999] eingeführt und lässt sich in einen Korrekturfaktor Z_H^Z für die Zenitoptik und einen Faktor Z_H^N für die Nadiroptik aufteilen:

$$Z \cdot F = F_u^\downarrow + F_u^\uparrow = Z_H^Z F^\downarrow + Z_H^N F^\uparrow. \quad (2.11)$$

Der Korrekturfaktor der Zenitoptik Z_H^Z lässt sich weiter aufspalten in einen Anteil für die direkte Sonnenstrahlung $Z_p^Z(\vartheta_0, \varphi_0)$, einen Anteil für diffuse Strahlung aus der oberen Hemisphäre $Z_H^{Z\uparrow}$ und einen Anteil für diffuse Strahlung aus der unteren Hemisphäre $Z_H^{Z\downarrow}$, der das Übersprechen charakterisiert. Für die Nadiroptik gelten entsprechende Gleichungen. Der Anteil für die direkte Sonnenstrahlung entfällt auch für die Nadiroptik nicht, da direkte Sonnenstrahlung für große Sonnenzenitwinkel aus der oberen Hemisphäre auf die Nadiroptik auftreten kann.

$$F_u = \left\{ Z_p^Z(\vartheta_0, \varphi_0) F_{\text{dir}}^\downarrow + Z_H^{Z\uparrow} F_{\text{dif}}^\downarrow + Z_H^{Z\downarrow} F_{\text{dif}}^\uparrow \right\} + \left\{ Z_p^N(\vartheta_0, \varphi_0) F_{\text{dir}}^\downarrow + Z_H^{N\downarrow} F_{\text{dif}}^\uparrow + Z_H^{N\uparrow} F_{\text{dif}}^\downarrow \right\} \quad (2.12)$$

Die einzelnen Korrekturfaktoren in Gleichung 2.12 für die diffuse Strahlung berechnen sich wie folgt:

$Z_H^{Z\uparrow}$ ist der Quotient aus gemessener und wahrer abwärtsgerichteter diffuser aktinischer Flussdichte der oberen Hemisphäre:

$$Z_H^{Z\uparrow} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} Z_p^Z(\vartheta, \varphi) L^\downarrow(\vartheta, \varphi) \sin(\vartheta) d\vartheta d\varphi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} L^\downarrow(\vartheta, \varphi) \sin(\vartheta) d\vartheta d\varphi}. \quad (2.13)$$

$Z_H^{Z\downarrow}$ ist der Quotient aus gemessener und wahrer aufwärtsgerichteter aktinischer Flussdichte der unteren Hemisphäre die vom Zenit-Messkopf detektiert wird:

$$Z_H^{Z\downarrow} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_{\pi/2}^\pi Z_p^Z(\vartheta, \varphi) L^\uparrow(\vartheta, \varphi) \sin(\vartheta) d\vartheta d\varphi}{\int_0^{2\pi} \int_{\pi/2}^\pi L^\uparrow(\vartheta, \varphi) \sin(\vartheta) d\vartheta d\varphi}. \quad (2.14)$$

$Z_H^{N\downarrow}$ ist der Quotient aus gemessener und wahrer aufwärtsgerichteter aktinischer Flussdichte der unteren Hemisphäre:

$$Z_H^{N\downarrow} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_{\pi/2}^\pi Z_p^N(\vartheta, \varphi) L^\uparrow(\vartheta, \varphi) \sin(\vartheta) d\vartheta d\varphi}{\int_0^{2\pi} \int_{\pi/2}^\pi L^\uparrow(\vartheta, \varphi) \sin(\vartheta) d\vartheta d\varphi}. \quad (2.15)$$

$Z_H^{N\uparrow}$ ist der Quotient aus gemessener und wahrer abwärtsgerichteter diffuser aktinischer Flussdichte der oberen Hemisphäre die vom Nadir-Messkopf detektiert wird:

$$Z_H^{N\uparrow} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} Z_p^N(\vartheta, \varphi) L^\downarrow(\vartheta, \varphi) \sin(\vartheta) d\vartheta d\varphi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} L^\downarrow(\vartheta, \varphi) \sin(\vartheta) d\vartheta d\varphi}. \quad (2.16)$$

Im Idealfall wären $Z_H^{Z\uparrow}$ und $Z_H^{N\downarrow} = 1$, sowie $Z_H^{Z\downarrow}$ und $Z_H^{N\uparrow} = 0$.

Der Korrekturfaktor Z_H^Z zur Korrektur der Messungen der abwärtsgerichteten aktinischen Flussdichte F_u^\downarrow ergibt sich nach Gleichung 2.12, 2.13 und 2.14 zu:

$$Z_H^Z = \frac{F_u^\downarrow}{F^\downarrow} = Z_p^Z(\vartheta_0, \varphi_0) \frac{F_{\text{dir}}^\downarrow}{F^\downarrow} + Z_H^{Z\uparrow} \frac{F_{\text{dif}}^\downarrow}{F^\downarrow} + Z_H^{Z\downarrow} \frac{F_{\text{dif}}^\uparrow}{F^\downarrow}. \quad (2.17)$$

Für den Korrekturfaktor Z_H^N zur Korrektur der Messungen der aufwärtsgerichteten aktinischen Flussdichte F_u^\uparrow folgt analog:

$$Z_H^N = \frac{F_u^\uparrow}{F^\uparrow} = Z_p^N(\vartheta_0, \varphi_0) \frac{F_{\text{dir}}^\downarrow}{F^\uparrow} + Z_H^{N\downarrow} \frac{F_{\text{dif}}^\uparrow}{F^\uparrow} + Z_H^{N\uparrow} \frac{F_{\text{dif}}^\downarrow}{F^\uparrow}. \quad (2.18)$$

Der Gesamtkorrekturfaktor Z ergibt sich aus Kombination von Gleichung 2.11, 2.17 und 2.18:

$$\begin{aligned} Z &= Z_p^Z(\vartheta_0, \varphi_0) \frac{F_{\text{dir}}^\downarrow}{F} + Z_H^{Z\uparrow} \frac{F_{\text{dif}}^\downarrow}{F} + Z_H^{Z\downarrow} \frac{F_{\text{dif}}^\uparrow}{F} + Z_p^N(\vartheta_0, \varphi_0) \frac{F_{\text{dir}}^\downarrow}{F} + Z_H^{N\downarrow} \frac{F_{\text{dif}}^\uparrow}{F} + Z_H^{N\uparrow} \frac{F_{\text{dif}}^\downarrow}{F} \\ &= \left\{ Z_p^Z(\vartheta_0, \varphi_0) + Z_p^N(\vartheta_0, \varphi_0) \right\} \frac{F_{\text{dir}}^\downarrow}{F} + (Z_H^{Z\uparrow} + Z_H^{N\uparrow}) \frac{F_{\text{dif}}^\downarrow}{F} + (Z_H^{Z\downarrow} + Z_H^{N\downarrow}) \frac{F_{\text{dif}}^\uparrow}{F} \\ &= Z_H^Z \frac{F^\downarrow}{F} + Z_H^N \frac{F^\uparrow}{F}. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Um Gleichung 2.19 nutzen zu können sind Informationen über die Strahldichteverteilung beider Hemisphären sowie Informationen über den direkten und die diffusen Anteile an der gesamten aktinischen Flussdichte notwendig.

Der Gesamtkorrekturfaktor Z kann auf Messungen mit einem 4π -System auf Plattformen wie dem Zeppelin und HALO angewendet werden. Bodengebundene Messungen mit einem 2π -System können mit dem Faktor Z_H^Z korrigiert werden. Für einen Vergleich der aufwärts- bzw. abwärtsgerichteten Komponente der aktinischen Flussdichte mit den Werten aus Strahlungstransfermodellen können Z_H^Z und Z_H^N die Messungen der abwärts- bzw. aufwärtsgerichteten Komponente korrigieren.

2.4.2. Modellberechnungen von Strahldichteverteilungen

Um den Einfluss der winkelabhängigen Detektorempfindlichkeiten Z_p^Z und Z_p^N auf die gemessenen aktinischen Flüsse und Photolysefrequenzen bestimmen zu können, sind Informationen über die Verteilung der spektralen Strahldichte zum jeweiligen Messzeitpunkt am Messort notwendig (siehe Gleichungen 2.13–2.16). Da Messungen der Strahldichteverteilung und ihrer räumlichen und zeitlichen Variabilität schwierig zu realisieren sind und in dieser Arbeit nicht verfügbar waren, wurden Modellrechnungen der Verteilungen unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen durchgeführt. Hierbei fand das Strahlungstransportmodell uvspec aus dem Paket libRadtran (*Mayer und Kylling* [2005]) Anwendung. DISORT2.0 von *Stamnes et al.* [2000] in 16-Strom (siehe Kapitel 1.6) diente der Lösung der Strahlungstransfergleichung. Da die aktinische Flussdichte aus der Strahldichteverteilung nach Lösen der Strahlungstransfergleichung berechnet wird, ist eine große Anzahl von Strömen notwendig (siehe auch *Hofzumahaus et al.* [2002]). *Kylling et al.* [1995] zeigen, dass ein 2-Stromverfahren hierbei Fehler bis zu 20%, im Vergleich zu einem 16-Stromverfahren liefern kann.

Im Unterschied zu bisherigen Untersuchungen der Korrekturfaktoren (*Bohn et al.* [2008], *Eckstein et al.* [2003], *Hofzumahaus et al.* [1999]), die von isotropen Strahldichteverteilungen ausgehen, wurden im Rahmen dieser Arbeit realistische Strahldichteverteilungen ($L_\lambda(\vartheta, \varphi) \neq \text{const.}$) aus dem Modell verwendet.

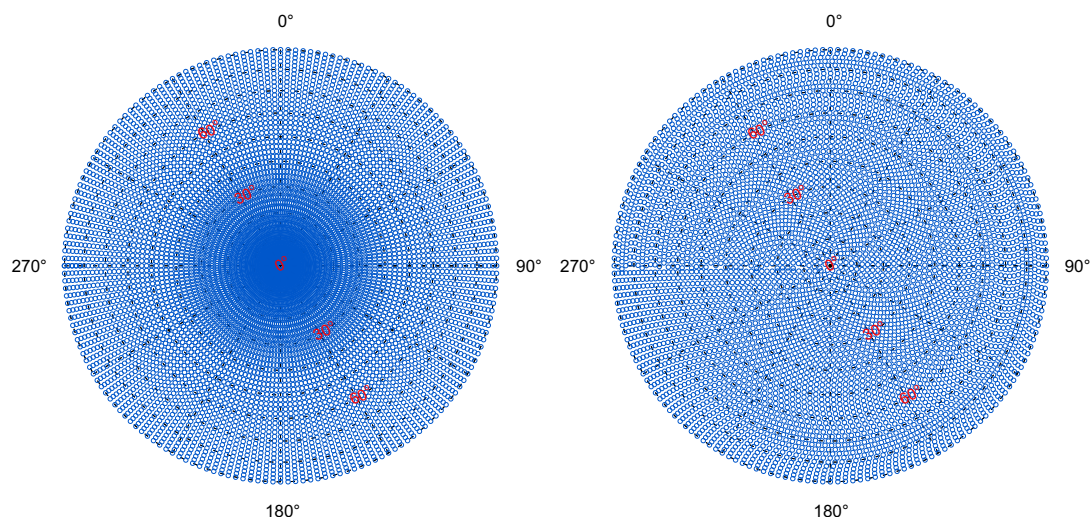


Abbildung 2.25.: Verteilung der Punkte zur Berechnung der spektralen Strahldichten (links: 8100 Punkte, rechts: 5248 Punkte) für je eine Hemisphäre.

Modellberechnungen der diffusen Strahldichte wurden für die Sonnenzenitwinkel von Zenit bis Horizont in 10° -Schritten bei konstantem Azimutwinkel durchgeführt. Der Wellenlängenbereich umfasste 290–650 nm. Die Ausgabe der Strahldichten erfolgte jeweils für Polarwinkel von Zenit bis Nadir in 2° Schritten, und Azimutwinkel von 0° bis 360° in 2° Schritten. Die Gesamtanzahl der Ausgabepunkte der Strahldichte für eine Hemisphäre und eine Sonnenposition (siehe Abbildung 2.25, links) lag damit bei 8100. Anschließend Interpolation der berechneten Strahldichten auf eine homogene hemisphärische Verteilung (siehe Abbildung 2.25, rechts) lieferte eine Reduktion der Punktzahl auf 5248. Diese homogene Verteilung wurde gewählt, um die numerische Integration zur Berechnung der aktinischen Flussdichten zu vereinfachen.

Abbildung 2.26 zeigt exemplarisch modellierte Strahldichteverteilungen $L_\lambda(400 \text{ nm})$ beider Hemisphären für wolkenlose Bedingungen und Höhen von 0.5 km sowie 10 km ü. NN. Die Position der Sonne ($\vartheta_0 = 40^\circ$, $\varphi_0 = 180^\circ$) ist gekennzeichnet.

Neben den Modellierungen der Strahldichte wurden spektrale Berechnungen der drei Komponenten $F_{\text{dif}}^\downarrow$, F_{dif}^\uparrow und $F_{\text{dir}}^\downarrow$ durchgeführt. Diese Berechnungen dienen der Bestimmung der Anteile von diffuser und direkter aktinischer Flussdichte an der totalen Flussdichte und waren für die Berechnung der Korrekturfaktoren notwendig (siehe Gleichung 2.19). Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass das numerische Integrationsverfahren der modellierten Strahldichteverteilungen mit den aktinischen Flussdichten des Modells übereinstimmt. Informationen über die gewählten atmosphärischen Eingabeparameter für die Modellberechnungen von Strahldichte und aktinischen Flüssen finden sich im folgenden Abschnitt.

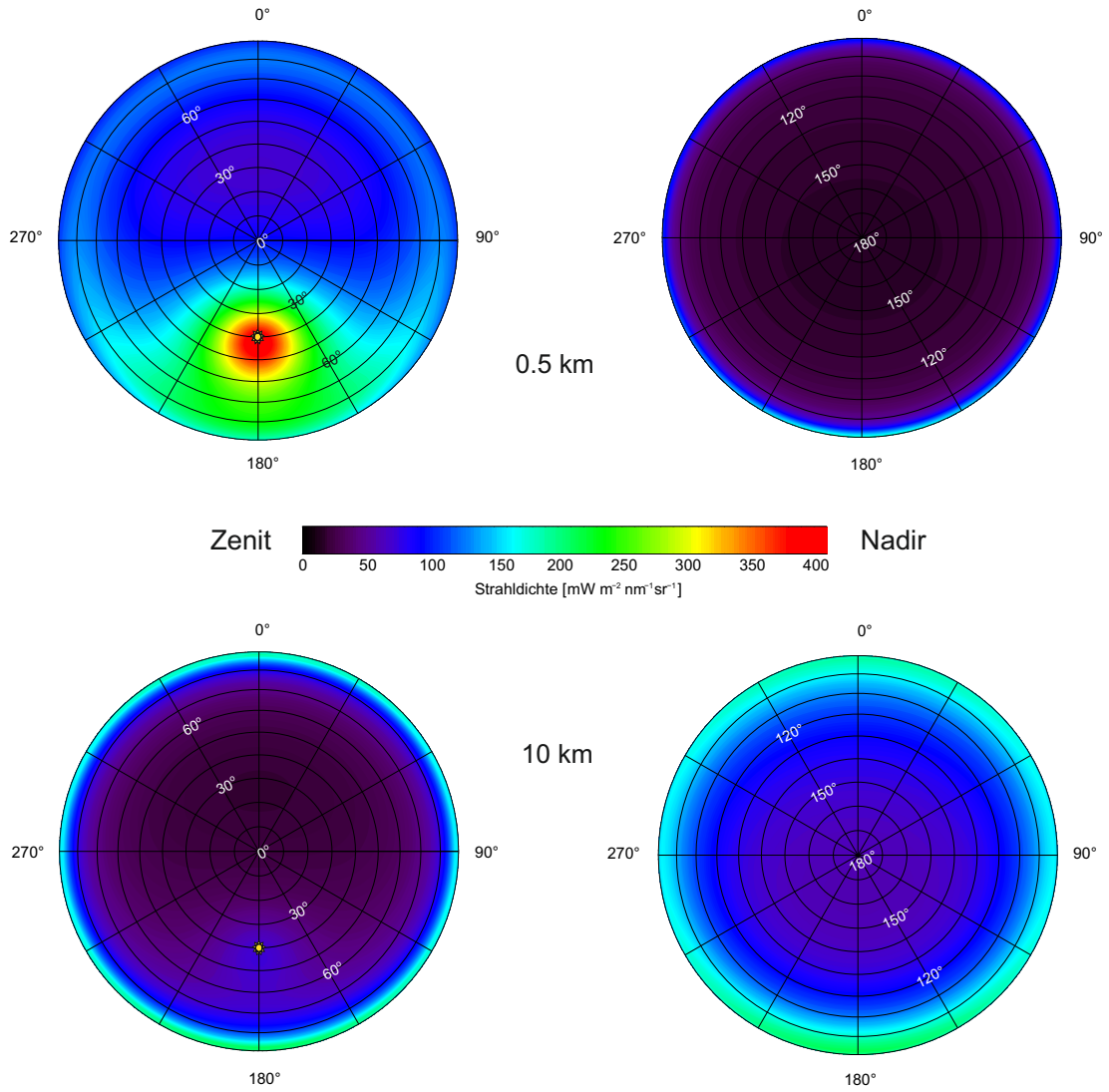


Abbildung 2.26.: Konturdiagramme modellierter Strahldichteverteilungen $L_\lambda(400 \text{ nm})$ der oberen (links) und unteren (rechts) Hemisphäre. Ozonsäule = 300 DU, $\text{AOD}_{550 \text{ nm}} = 0.2$, Bodenalbedo $A_{470 \text{ nm}} = 0.07$, Oben: Höhe ü. NN = 0.5 km, unten: Höhe ü. NN = 10 km. Die Position der Sonne ($\vartheta_0 = 40^\circ$, $\varphi_0 = 180^\circ$) ist gekennzeichnet.

2.4.3. Erstellung von Lookup Tables

Um die Korrekturfaktoren Z , Z_H^Z und Z_H^N für reale atmosphärische Bedingungen bestimmen zu können, wurden zunächst Lookup Tables der Korrekturfaktoren erstellt, wobei ausgewählte atmosphärische Parameter variiert wurden. Eine kontinuierliche Berechnung der Korrekturfaktoren gemäß Kapitel 2.4.1 hätte den ohnehin schon großen Rechenaufwand noch einmal deutlich erhöht. So hätten u.a. kontinuierlich Strahldichteverteilungen mit dem Strahlungstransfermodell berechnet werden müssen. Eine Betrachtung der Sensitivität der Korrekturfaktoren auf Basis der Lookup Tables gegenüber den atmosphärischen Parametern (siehe Kapitel 2.4.4) rechtfertigt eine nicht kontinuierliche Berechnung von Z , Z_H^Z und Z_H^N .

Berechnungen von Z unter azimuthaler Drehung der Eingangsoptiken im Strahldichte-

feld zeigten zudem, dass der Einfluss der azimuthalen Variation der Winkelempfindlichkeit auf die Korrekturfaktoren nicht signifikant ist. Zur Berechnung der Korrekturfaktoren wurden die Strahldichteverteilungen und die Z_p daher azimuthal gemittelt. Diese werden damit unabhängig von der Einbaurichtung der Optiken im Flugzeug und dem Gierwinkel während des Flugs (*engl.*: heading). Würden die Eingangsoptiken eine stärkere Variation der Winkelempfindlichkeiten aufweisen, könnten die modellierten Strahldichteverteilungen und das in Kapitel 2.4.1 beschriebene Berechnungsverfahren auch dieses Verhaltens korrigieren. Die azimuthale Mittelung der Strahldichten setzt zudem eine horizontale Orientierung der Optiken voraus. Bei Nick- und Rollwinkeln des Flugzeugs, die signifikant von 0° abweichen, müsste das Strahldichtefeld vor der Mittelung entsprechend gedreht werden. Da diese Fluglagen in der Regel selten sind, werden sie im Folgenden nicht berücksichtigt und später anhand der Flugdaten herausgefiltert.

Die Modelleingabeparameter zur Berechnung der nach Gleichung 2.19 notwendigen Strahldichten und aktinischen Flüsse sind in Tabelle 2.1 aufgelistet. Für die Modellberechnungen erfolgte eine Variation der Parameter: Sonnenzenitwinkel, Höhe, Bodenalbedo, aerosol-optische Dicke und Wolken. Die restlichen Eingabeparameter waren für alle Rechnungen konstant. Als Sonnenspektrum wurde das extraterrestrische Spektrum *atlas plus modtran* genutzt, welches eine Kombination des Atlas 3 Spektrums (200–407.8 nm) (*Woods et al.* [1996]), des Atlas 2 Spektrums (407.8–419.9 nm) (*Woods et al.* [1996]) und des Modtran 3.5 Spektrums (419.9–800 nm) darstellt. Die US-Standardatmosphäre (*Anderson et al.* [1986]) diene als Atmosphärenprofil. Die Modellrechnungen wurden für eine Ozonsäule von 300 DU durchgeführt. Bei 300 nm liegt der Einfluss einer Änderung der Ozonsäule um 200 DU auf Z bei maximal 0.03%. Dies rechtfertigt somit die Wahl einer konstanten Ozonsäule von 300 DU in den Modellrechnungen.

Tabelle 2.1.: Eingabeparameter der Modellsimulationen der Strahldichteverteilungen und aktinischer Flussdichten zur Bestimmung der Lookup Tables, 1 AE (Astronomische Einheit) = mittlerer Abstand Erde-Sonne.

konstante Parameter:	
Sonnenspektrum	ATLAS plus MODTRAN
Atmosphärenprofil	US-Standardatmosphäre
Ozonsäule	300 DU
Luftdruck (NN)	1013 hPa
Sonne-Erde-Abstand	1 AE
variierte Parameter:	
Sonnenzenitwinkel	$0-90^\circ$ (10° Schritte)
Höhe	0, 0.5, 5, 10, 15 km
Bodenalbedo A	0, 0.02 (470 nm), 0.07 (470 nm), 0.8
AOD _{550 nm}	0, 0.2, 1.5
Wolken	wolkenfrei, bewölkt (3 Fälle)

Die Korrekturfaktoren können später entlang einer Flugroute durch Interpolation der Werte der Lookup Tables auf die realen atmosphärischen Bedingungen erhalten werden. Abbildung 2.27 zeigt das Schema zur Berechnung von Z , Z_H^Z und Z_H^N unter Variation der Modelleingabeparameter. Für die Kombination der HALO- bzw. der Zeppelinmessköpfe

ergibt sich damit jeweils eine fünfdimensionale Lookup Table für jedes der vier Wolkenszenarios (siehe Tabelle 2.2). Die Variablen in der Lookup Table sind: die Flughöhe, die Bodenalbedo, die aerosol-optische Dicke und der Sonnenzenitwinkel, jeweils für die Wellenlängen 300–650 nm.

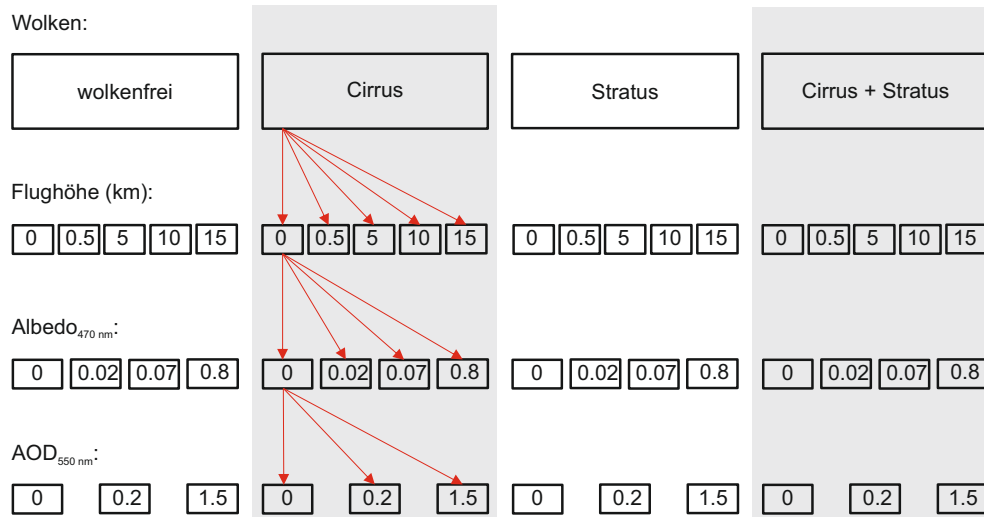


Abbildung 2.27.: Schema zur Berechnung der Korrekturfaktoren Z , Z_H^Z und Z_H^N für verschiedene Kombinationen atmosphärischer Parameter.

Im Folgenden werden die variierten Parameter bei den Strahlungstransferrechnungen vorgestellt.

Flughöhe

Die Modellrechnungen wurden für Höhen von 0, 0.5, 5, 10 und 15 km über Meeresniveau durchgeführt. Auf diese Weise konnten sowohl die Höhenbereiche der Zeppelinflüge (typischerweise 0.5 km) als auch die Flughöhen von HALO (bis 15 km) abgedeckt werden.

Bodenalbedo

Um den Einfluss der verschiedenen Bodenbeschaffenheiten während der Kampagnen berücksichtigen zu können, wurde zunächst eine mittlere spektrale Bodenalbedo nach *Feister und Grewe* [1995] für Gras, Gehölz, Hafer- und Roggenfelder im Wellenlängenbereich 280–650 nm berechnet.

Anschließend wurde der spektrale Verlauf auf die Werte 0.02 und 0.07 bei 470 nm skaliert, um realistische spektrale Verläufe bei insgesamt niedrigerer oder höherer Albedo zu simulieren (siehe Abbildung 2.28). Die Wellenlänge von 470 nm erlaubt es, die Korrekturfaktoren entlang der Flugroute später auf Basis der Albedodaten des VIS Bandes 3 (459–479 nm) des MODIS (Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer) Instruments (*Schaaf et al.* [2002]) auf Terra (*Justice et al.* [1998]) zu berechnen. 470 nm stellt die kürzeste Wellenlänge dar, für die Albedodaten von MODIS verfügbar sind. Um Grenzfälle wie Bodenmessungen mit einem 2π -System oder Messungen über Schnee mit abzudecken, wurden wellenlängenunabhängige untere und obere Grenzen der Albedo von 0.0 und 0.8 gewählt.

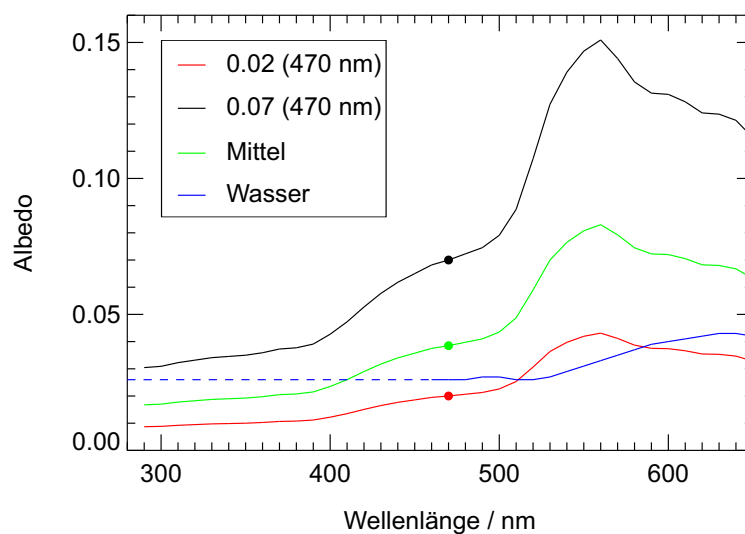


Abbildung 2.28.: Spektrale Verläufe der Bodenalbedo als Eingabeparameter für die Modellrechnungen. Albedowerte bei 470 nm sind durch Punkte gekennzeichnet. Die grüne Kurve ergibt sich aus der Mittelung verschiedener typischer Albedoverläufe nach *Feister und Grewe* [1995].

Die Albedoverläufe für die Modellrechnungen berücksichtigen nicht die spektrale Wassereralbedo, deren Verlauf zum Vergleich in Abbildung 2.28 nach Messungen von *Bowker et al.* [1985] dargestellt ist. Die Albedowerte wurden aus Mangel an konkreten Messdaten wie bei *Wendisch et al.* [2004] linear für kurze Wellenlängen extrapoliert (gestrichelte Linie). *Varotsos et al.* [2014] konnten für Messungen am Ladogasee eine annähernde spektrale Unabhängigkeit der Wassereralbedo im UV-Bereich beobachten. Dies ergaben auch Simulationen eines gekoppelten ozeanischen und atmosphärischen Strahlungstransfermodells (*Jin et al.* [2002]). Die Bestimmung der Wassereralbedo ist schwierig, da sie von der Rauigkeit der Wasseroberfläche und somit u.a. von der Windgeschwindigkeit abhängt (*Katsaros et al.* [1985]). Ein deutlicher Unterschied zwischen Wassereralbedo und gemittelter Albedo über Land zeigt sich bei ca. 550 nm. Dieser wird durch Chlorophyll-Pigmente hervorgerufen. Da die MODIS Albedodaten auf Landoberflächen begrenzt sind, kann für die Modellrechnungen bei Flugpassagen über dem Meer eine wellenlängenkonstante Albedo von 0.02–0.04 angenommen werden. *Laepple et al.* [2005] haben gezeigt, dass UV-Satellitendaten der Albedo deren räumliche und zeitliche Variabilität überschätzen und empfehlen daher die Wahl einer konstanten Albedo in diesem Wellenlängenbereich.

Atmosphärisches Aerosol

Die Parametrisierung des atmosphärischen Aerosols erfolgte über die aerosol-optische Dicke bei 550 nm ($AOD_{550\text{ nm}}$). Den Modellrechnungen liegt dabei das Aerosolmodell nach *Shettle* [1989] zugrunde, welches entsprechend des gewählten $AOD_{550\text{ nm}}$ skaliert wird. Die Parametrisierung des atmosphärischen Aerosols über die aerosol-optische Dicke ermöglicht es, MODIS Daten von $AOD_{550\text{ nm}}$ für die einzelnen Flugrouten zu nutzen, um die entsprechenden Korrekturfaktoren aus den Lookup Tables gewinnen zu können.

Zur Erzeugung der Lookup Tables wurde $AOD_{550\text{ nm}} = 0, 0.2$ und 1.5 gewählt, um einen großen Bereich aerosol-optischer Dicken abzudecken.

Wolken

Modellrechnungen wurden sowohl für wolkenfreie als auch für drei Fälle unterschiedlicher Bewölkung durchgeführt. Die Eigenschaften von Wolken werden durch mikrophysikalische Größen wie die Anzahldichte, die Größenverteilung von Tröpfchen bzw. Eispartikeln, sowie die Form der Eispartikel bei Eiswolken bestimmt. Diese mikrophysikalischen Größen bestimmen auch den Flüssigwasser- (LWC) bzw. Eiswassergehalt IWC (*engl.*: ice water content) und stellen damit wichtige Größen zur Beschreibung der Wolken dar.

Die Beschreibung von Flüssigwasser- und Eiswolken erfolgt in uvspec über die vertikale Erstreckung der Wolke, den effektiven Tröpfchenradius (r_{eff}) und den LWC bzw. IWC. Die Transparenz von Wolken wird durch die wolken-optische Dicke COD beschrieben (siehe Gleichung 1.15).

Tabelle 2.2.: Betrachtete Bewölkungsbedingungen und deren mikro- bzw. makrophysikalischen Eigenschaften.

	Höhenbereich	LWC, IWC	r_{eff}	COD
wolkenlos	-	-	-	-
Cirrus	10–12 km	0.006 g m^{-3}	$20 \mu\text{m}$	1
Stratus	0.7–1.1 km	0.29 g m^{-3}	$7 \mu\text{m}$	25
Cirrus	10–12 km	0.006 g m^{-3}	$20 \mu\text{m}$	1
Stratus	0.7–1.1 km	0.29 g m^{-3}	$7 \mu\text{m}$	25

Tabelle 2.2 gibt eine Übersicht über die gewählten mikro- und makrophysikalischen Eigenschaften der Wolken. Dabei wurde zum einen als hohe Wolke eine Cirruswolke, zum anderen aufgrund der globalen Häufigkeit eine tiefe Stratuswolke sowie eine Kombination beider Wolkentypen im Modell implementiert. Der Bedeckungsgrad lag stets bei 8/8.

Die geometrische Cirrusdicke wurde auf Grundlage von Messungen der Cirrusbewölkung mittlerer Breiten durch *Sassen und Comstock* [2001] zu 2 km gewählt. Der effektive Eispartikelradius von $20 \mu\text{m}$ liegt innerhalb des Bereiches typischer Werte von $1\text{--}50 \mu\text{m}$ (*Krämer et al.* [2009]). Cirren zeichnen sich durch eine Schwankungsbreite des IWC über mehrere Größenordnungen aus (siehe *Luebke et al.* [2013], *Schiller et al.* [2008]). Der Eiswassergehalt wurde zu 0.006 g m^{-3} gewählt, um eine optische Dicke von 1 zu erzeugen. Für die Eiskristallform wurde bei den Modellberechnungen eine Säulenform genutzt.

Die Beschreibung des Stratus orientiert sich an klimatologischen Werten aus *Reuder et al.* [1998]. Durch geeignete Wahl des LWC ergab sich eine optische Dicke der Wolke von 25.

Zur Übersetzung der gewählten mikrophysikalischen Eigenschaften in optische Eigenschaften der Wolken, wurde für die Cirruswolke die in uvspec implementierte Parametrisierung nach *Yang et al.* [2013] gewählt. In uvspec vorberechnete Tabellen der Mie-Phasenfunktion dienten dazu, die optischen Eigenschaften der Stratuswolken gewinnen zu können. Die optischen Eigenschaften wurden anschließend auf die gewünschten Ausgabewellenlängen interpoliert. Diese beiden Methoden werden in *Mayer und Kylling* [2005] zur Berechnung spektraler Strahldichten empfohlen.

Die Wahl der modellierten Wolkenfälle ermöglicht es, später die Abhängigkeit des Korrekturfaktors bei Messungen über und unter niedrigen Wolken hoher optischer Dicke, hohen Wolken geringer optischer Dicke und zwischen beiden Wolkenschichten untersuchen zu können.

2.4.4. Ergebnisse der Korrekturfaktoren

Dieser Abschnitt gibt einen Überblick über die Sensitivität der Korrekturfaktoren der HALO-Optiken gegenüber verschiedenen atmosphärischen Bedingungen. Die Darstellung am Beispiel der HALO-Optiken wurden gewählt da diese, im Gegensatz zu den Zeppelinoptiken, über den gesamten Höhenbereich (0–15 km) eingesetzt werden. Eine vergleichbare Darstellung für die Zeppelin Messköpfe findet sich in Anhang A.

Bodenalbedo

Die Abhängigkeit des Korrekturfaktors Z von der Bodenalbedo wird im Folgenden anhand der Extremfälle $A = 0$ und $A = 0.8$ für wolkenlose Bedingungen und eine typische AOD von 0.2 dargestellt.

Bei Messungen in Bodenhöhe und ohne Reflexion am Erdboden ($A = 0$) (Abbildung 2.29 (a)) korrigiert Z die Messungen der Zenitoptik im Polarwinkelbereich 0° – 90° und das Übersprechen der Nadiroptik für direkte und diffuse Strahlung aus der oberen Hemisphäre. Zudem werden die Messungen durch spiegelnde Reflexion an der HALO-Außenhaut beeinflusst. Der Verlauf des Korrekturfaktors für Sonnenzenitwinkel 0° – 70° wird zunächst vom Korrekturfaktor der Zenitoptik Z_H^Z bestimmt. Grund hierfür ist, dass die gesamte empfangene Strahlung aus dem oberen Halbraum stammt. Zu langen Wellenlängen hin dominiert hierbei der Anteil der direkten Komponente an der gesamten aktinischen Flussdichte, sodass der Verlauf von Z zunehmend von der Winkelempfindlichkeit der Zenitoptik Z_p^Z abhängt. So ergeben sich für $Z(600\text{ nm})$ beispielsweise kleinere Werte als für $Z(400\text{ nm})$. Der Einfluss der spiegelnden Reflexion an der HALO-Außenhaut auf die Messungen der Zenitoptik und zu einem größeren Teil das Übersprechen direkter Strahlung auf die Nadiroptik führen zu einem Anstieg von Z für den Sonnenzenitwinkel von 80° . Der Sonnenzenitwinkel von 80° stellt die Grenze dar, unterhalb der kein Übersprechen direkter Strahlung auf die Nadiroptik auftritt. Der Anstieg bei $\geq 80^\circ$ ist bei $Z(300\text{ nm})$ nicht zu verzeichnen, da in diesem Wellenlängenbereich der Anteil der direkten Strahlung aufgrund von Ozonabsorption und Rayleighstreuung gering ist. Die Werte des Korrekturfaktors liegen insgesamt im Bereich von 0.94 bis 1.02, wobei sich die größeren Abweichungen vom idealen Verhalten für große Wellenlängen ergeben. Die Wellenlängenabhängigkeit von Z ist durch die spektrale Variabilität von Z_p^Z begründet (siehe Abbildung 2.20).

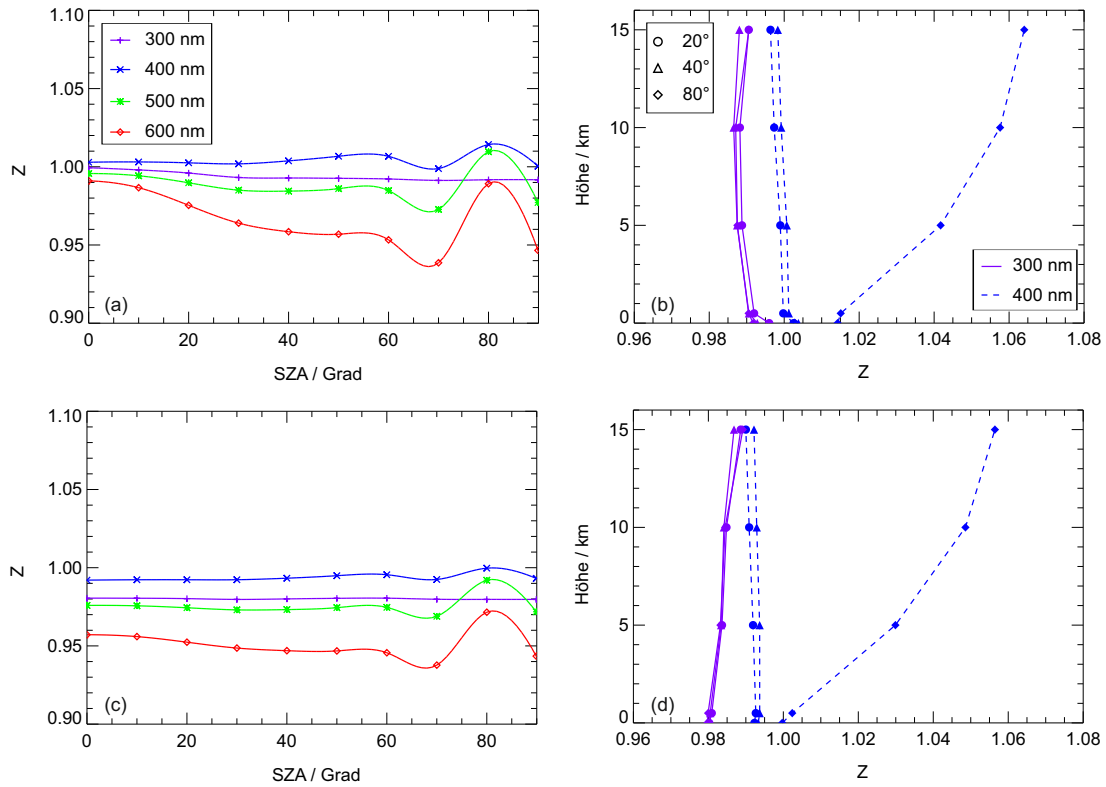


Abbildung 2.29.: Oben: Korrekturfaktor Z ($A = 0$, $AOD_{550\text{ nm}} = 0.2$) am Erdboden (links), sowie in verschiedenen Höhen und für verschiedene Sonnenzenitwinkel (20° , 40° , 80°) (rechts). Unten: Korrekturfaktor Z ($A = 0.8$, $AOD_{550\text{ nm}} = 0.2$) am Erdboden (links) und in verschiedenen Höhen (rechts). Z ist für verschiedene Wellenlängen und wolkenlose Bedingungen dargestellt.

Die Höhenabhängigkeit des Korrekturfaktors ist für die Wellenlängen 300 nm und 400 nm und für verschiedene Sonnenzenitwinkel in Abbildung 2.29 (b) dargestellt. Während bei Messungen am Boden kein aufwärtsgerichteter Anteil der aktinischen Flussdichte existiert, führt bei Messungen in der Höhe Streuung der Strahlung im Luftvolumen unterhalb des Flugzeugs zu einer aufwärtsgerichteten Komponente.

$Z(300\text{ nm})$ weist für alle dargestellten Sonnenzenitwinkel eine geringe Variation mit der Höhe auf. Da der Großteil der totalen aktinischen Flussdichte durch die direkte und die diffus abwärtsgerichtete Strahlung bestimmt wird, dominiert bei der Bestimmung von Z der Anteil Z_H^Z , welcher selbst eine geringe Höhenabhängigkeit zeigt. Der Einfluss der geringeren Empfindlichkeit der Nadiroptik im Vergleich zur Zenitoptik (siehe Abbildung 2.24, rechts) auf den Gesamtkorrekturfaktor führt zu etwas kleineren Werten von Z in der Höhe im Vergleich zum Boden. Die geringe Abhängigkeit des Korrekturfaktors vom Sonnenzenitwinkel für jeweils ein Höhenlevel ist auf die geringe Winkelabhängigkeit von Z_p , insbesondere der Zenitoptik, für kurze Wellenlängen zurückzuführen.

Für $Z(400\text{ nm})$ ergibt sich eine deutlichere Abhängigkeit vom Sonnenzenitwinkel als bei 300 nm und eine deutlichere Höhenabhängigkeit für große Sonnenzenitwinkel. Für 80° zeigt sich der Einfluss der spiegelnden Reflexion an der HALO-Außenhülle und das Übersprechen direkter Strahlung auf die Nadiroptik. Für große Sonnenzenitwinkel nimmt der direkte Anteil an der gesamten aktinischen Flussdichte mit der Höhe zu. Dies re-

sultiert in höheren Werten des Korrekturfaktors, sodass die Messungen die aktinische Flussdichte in diesem Fall um bis zu 6% überschätzen.

Sobald Reflexion der Strahlung am Erdboden auftritt, fließen bereits am Boden die Anteile $Z_H^{Z\downarrow}$ und $Z_H^{N\downarrow}$ in die Berechnung von Z ein. In Abbildung 2.29 (d) ist der Höhenverlauf der Korrekturfaktoren für unterschiedliche Wellenlängen und Sonnenzenitwinkel bei einer Bodenalbedo von 0.8 dargestellt.

Ein Vergleich mit Abbildung 2.29 (b) lässt erkennen, dass sich der Einfluss der Bodenalbedo über den gesamten betrachteten Höhenbereich erstreckt. Bei hoher Albedo sind die Korrekturfaktoren im Vergleich zum vorherigen Fall über alle Höhen hinweg zu etwas niedrigeren Werten hin verschoben. Der qualitative Verlauf des Höhenprofils ähnelt sich sehr.

Die hohe Bodenalbedo bewirkt einen größeren Anteil der aufwärtsgerichteten aktinischen Flussdichte. Dies führt zu einer veränderten Wichtung der einzelnen Korrekturfaktoren in Gleichung 2.19. Dem Beitrag von Z_H^N am Gesamtkorrekturfaktor Z kommt in diesem Fall stärkere Wichtung zu. Aufgrund der kleineren Z_p Werte der Nadiroptik im Vergleich zur Zenitoptik (siehe Abbildung 2.24, rechts) resultiert hieraus tendenziell eine Unterschätzung der aktinischen Flussdichte.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der Einfluss der Bodenalbedo auf den Korrekturfaktor Z gering und kaum höhenabhängig ist. Er beträgt über den betrachteten Wellenlängenbereich, bei einer Änderung der Bodenalbedo von 0 auf 0.8, ca. 1%. Sofern Flüge nicht über Gebieten hoher Albedo (Schnee) durchgeführt werden, ist der Einfluss der Albedo auf die Korrekturfaktoren vernachlässigbar. Eine genaue Kenntnis der tatsächlichen Albedo ist daher nicht notwendig. Es können die in Abbildung 2.28 gezeigten typischen Albedowerte angesetzt werden, um Z aus den Lookup Tables zu gewinnen.

Aerosol

Die Abhängigkeit des Korrekturfaktors Z vom atmosphärischen Aerosol wird im Folgenden für die Extremfälle $AOD_{550\text{ nm}} = 0$ und 1.5 für wolkenlose Bedingungen dargestellt.

Ohne die Extinktion solarer Strahlung durch atmosphärisches Aerosol ($AOD_{550\text{ nm}} = 0$) steigt der Anteil der direkten Komponente an der gesamten aktinischen Flussdichte. Durch Rayleighstreuung und Ozonabsorption dominiert zu kurzen Wellenlängen hin die diffuse aktinische Flussdichte. Für den Korrekturfaktor am Boden (Abbildung 2.30 (a)) zeigt sich der Einfluss der direkten Komponente und damit der Einfluss der spiegelnden Reflexion und des Übersprechens auf die Nadiroptik deutlich bei großen Sonnenzenitwinkeln.

Aufgrund des größeren Anteils der direkten Strahlungskomponente zu langen Wellenlängen hin, weist der Anstieg bei Sonnenzenitwinkeln im Bereich von 80° eine stärkere Wellenlängenabhängigkeit auf. Die maximale Überschätzung der aktinischen Flussdichte liegt bei ca. 5%. $Z(300\text{ nm})$ und $Z(400\text{ nm})$ sind annähernd höhenkonstant (Abbildung 2.30 (b)).

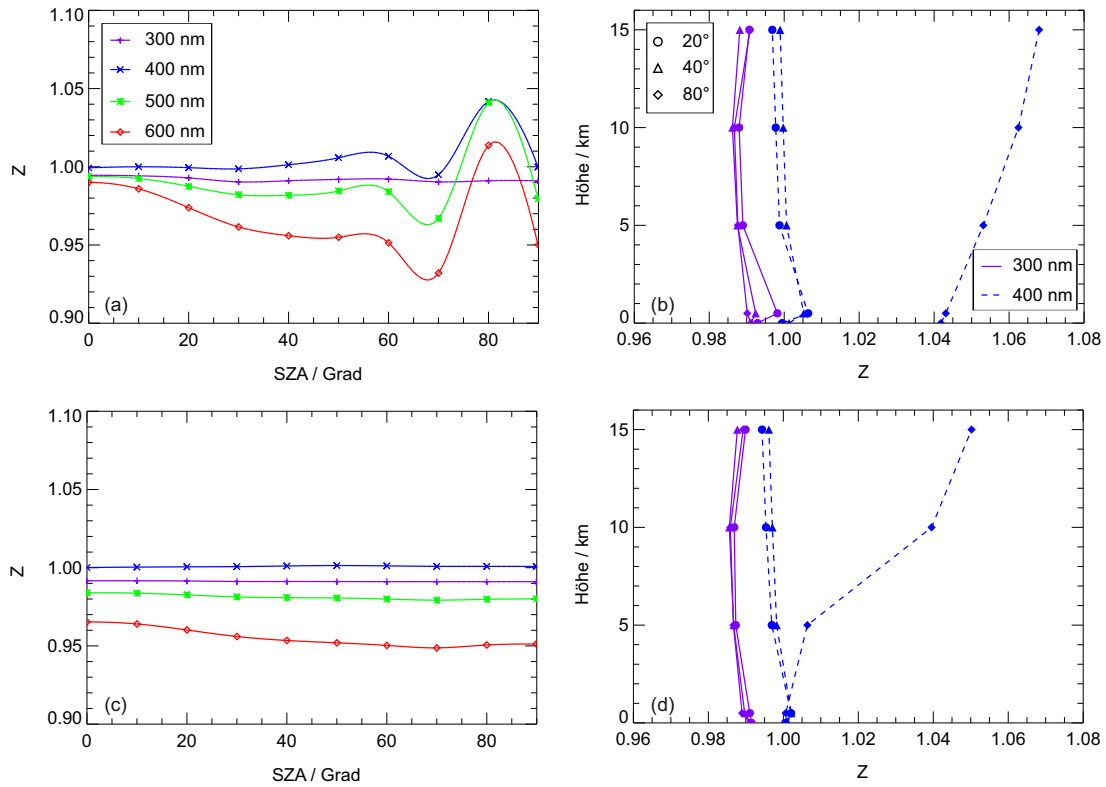


Abbildung 2.30.: Oben: Korrekturfaktor Z ($A_{470\text{ nm}} = 0.02$, $AOD_{550\text{ nm}} = 0$) am Erdboden (links), sowie in verschiedenen Höhen und für verschiedene Sonnenzenitwinkel (rechts). Unten: Korrekturfaktor Z ($A_{470\text{ nm}} = 0.02$, $AOD_{550\text{ nm}} = 1.5$) am Erdboden (links), sowie in verschiedenen Höhen (rechts). Z ist für verschiedene Höhen und wolkenlose Bedingungen dargestellt.

Starke Streuung der solaren Strahlung durch hohe aerosol-optische Dicken ($AOD_{550\text{ nm}} = 1.5$) führt am Erdboden zu Werten von Z , die für alle Wellenlängen annähernd konstant mit dem Sonnenzenitwinkel verlaufen (Abbildung 2.30 (c)). Aufgrund der starken Streuung dominiert der diffus abwärtsgerichtete Anteil der aktinischen Flussdichte und somit $Z_H^{Z\uparrow}$ bei der Berechnung von Z . Dieser Anteil zeigt selbst eine geringe Abhängigkeit vom Sonnenzenitwinkel. Der große diffuse Anteil führt ebenfalls zu einem geringen Einfluss der spiegelnden Reflexion sowie des Übersprechens auf die Nadiroptik.

$Z(300\text{ nm})$ weist eine geringe Variabilität mit der Höhe auf (Abbildung 2.30 (d)). Die Höhenabhängigkeit von $Z(400\text{ nm})$ bei großen Sonnenzenitwinkeln ist auf den wachsenden Anteil der direkten Strahlungskomponente mit zunehmender Höhe zurückzuführen, der zu einem Anstieg des Korrekturfaktors durch spiegelnde Reflexion an der HALO-Außenhaut und Einfluss der direkten Strahlung auf die Nadirmessungen führt. Dabei wird die Zunahme des direkten Anteils im Höhenbereich bis 5 km durch die hohe aerosol-optische Dicke vermindert. Das im Strahlungstransfermodell gewählte Aerosolmodell nach *Shettle* [1989] geht von einer exponentiellen Abnahme der Aerosolkonzentration im Höhenbereich 2–6 km aus. Entsprechend nimmt der Direktlichtanteil allmählich zu.

Der Einfluss der AOD auf den Korrekturfaktor liegt in der atmosphärischen Grenzschicht bei bis zu maximal 1% und ist auch bei Flugzeugmessungen im Bereich der UTLS (Upper troposphere lower stratosphere) mit Ausnahme großer Sonnenzenitwinkel

vernachlässigbar. Es kann daher eine typische aerosol-optische Dicke angesetzt werden, um Z aus den Lookup Tables zu gewinnen.

Wolken

Der Einfluss unterschiedlicher Bewölkung auf die Korrekturfaktoren wurde anhand der in Tabelle 2.2 aufgelisteten Fälle untersucht. Eine Übersicht über die Höhenprofile von Z für diese Fälle und zwei ausgewählte Wellenlängen gibt Abbildung 2.31. Die Albedo bei 470 nm und die aerosol-optische Dicke bei 550 nm wurden dabei zu 0.02 bzw. 0.2 gewählt.

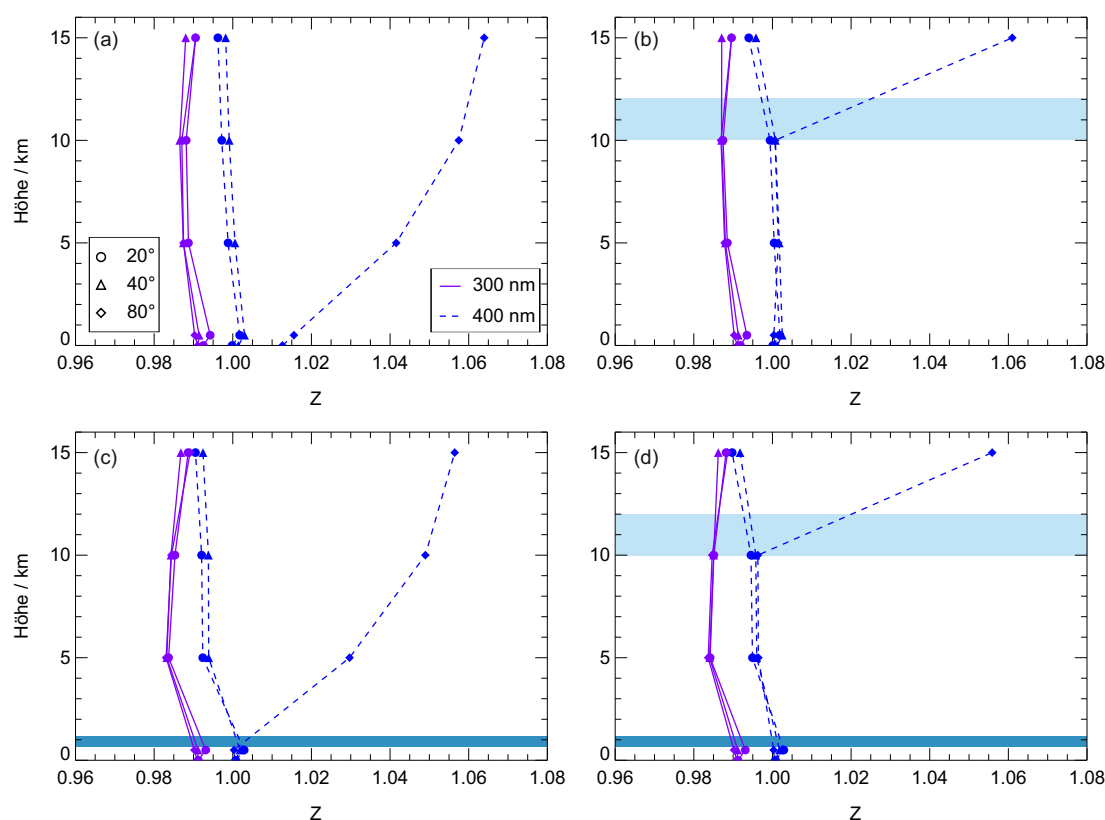


Abbildung 2.31.: Korrekturfaktor Z ($A_{470\text{ nm}} = 0.02$, $\text{AOD}_{550\text{ nm}} = 0.2$) in verschiedenen Höhen und für verschiedene Wolkenfälle (a) wolkenlos, (b) Cirrus, (c) Stratus und (d) Cirrus und Stratus. Dargestellt sind $Z(300\text{ nm})$ (violett durchgezogen) und $Z(400\text{ nm})$ (blau gestrichelt) für drei ausgewählte Sonnenzenitwinkel. Die jeweiligen Wolken sind eingezeichnet.

Im wolkenfreien Fall (a) weist Z aufgrund des geringen Unterschieds in der Bodenalbedo einen ähnlichen Höhenverlauf wie in Abbildung 2.29 auf. Die Korrekturfaktoren reichen bei wolkenlosen Bedingungen von ca. 0.99 bis 1.06.

Bei Anwesenheit einer Eiswolkenschicht im Höhenbereich 10–12 km mit einer optischen Dicke von 1.0, zeigt sich über den gesamten Höhenbereich kein Einfluss der Bewölkung auf $Z(300\text{ nm})$ (Abbildung 2.31 (b)). Unterhalb der Wolkenschicht ist auch $Z(400\text{ nm})$ im Vergleich zum wolkenlosen Fall unverändert. Grund hierfür ist der reduzierte Anteil der direkten aktinischen Flussdichte unterhalb der Cirruswolke im Vergleich zum wolkenlosen

Fall. Für große Sonnenzenitwinkel ist insbesondere das Übersprechen direkter Strahlung auf die Nadiroptik somit geringer. Der deutliche Anstieg von $Z(400\text{ nm})$ oberhalb der Wolkenobergrenze für große Sonnenzenitwinkel ist auf den hier dominierenden direkten Strahlungsanteil zurückzuführen. Der erhöhte Anteil diffus aufwärtsgerichteter Strahlung F^\uparrow führt nach Gleichung 2.18 zu einem kleineren Wert für Z_H^N . Aus diesem Grund liegen die Werte für Z in 15 km im Fall mit Cirrusbewölkung leicht unter denen des wolkenlosen Falls.

Niedrige Stratusbewölkung hoher optischer Dicke ($\text{COD} = 25$) (Abbildung 2.31 (c)) hat ebenfalls einen lediglich geringen Einfluss auf den Höhenverlauf von Z . Unterhalb der Stratusschicht ist nur ein Einfluss für $Z(400\text{ nm})$ und große Sonnenzenitwinkel, aufgrund der reduzierten direkten Strahlungskomponente, erkennbar. Oberhalb der Wolkenschicht ergibt sich ein größerer Anteil der aufwärtsgerichteten aktinischen Flussdichte im Vergleich zum wolkenlosen Fall. Dies führt in dieser Höhe zu leicht geringeren Werten von Z , da die Nadiroptik weniger empfindlich ist.

Den Höhenverlauf von Z bei einer Kombination beider Wolken zeigt Abbildung 2.31 (d), wobei die vorher dargestellten Beeinflussungen des Cirrus und des Stratus separat auf Z wirken.

Abgesehen von großen Sonnenzenitwinkeln ist der Einfluss der modellierten Wolken unterschiedlicher optischer Dicke auf den Korrekturfaktor im Wellenlängenbereich 300–400 nm über alle Höhen gering. Daher kann bei der Berechnung von Z unabhängig von der aktuellen Bewölkungssituation von wolkenlosen Bedingungen ausgegangen werden.

Generell zeigt sich, dass der Einfluss der untersuchten atmosphärischen Parameter auf Z gering ist und von typischen Werten ohne Einfluss durch Bewölkung ausgegangen werden kann. Ausnahmen sind $\text{SZA} \geq 80^\circ$ und Wellenlängen oberhalb von etwa 500 nm. Davon betroffen wären beispielsweise die Photolysefrequenzen $j(\text{NO}_3)_m$ und $j(\text{NO}_3)_r$, für die dieser Wellenlängenbereich wichtig ist und deren Bedeutung bei großen Sonnenzenitwinkeln (Dämmerung) am größten ist. Im Einzelfall ist daher eine konkrete Anwendung der Lookup Tables sinnvoll.

Während der Einfluss des Korrekturfaktors Z auf die Messungen in den unterschiedlichen bewölkten und wolkenlosen Fällen gering ist, zeigt sich ein etwas deutlicherer Einfluss auf die Größen Z_H^Z und Z_H^N , die zur Korrektur der aufwärts- bzw. abwärtsgerichteten aktinischen Flussdichten benötigt werden. Z_H^Z liegt typischerweise im Bereich von 1.02, während Z_H^N aufgrund der geringeren Empfindlichkeit der Nadiroptik kleinere Werte von typischerweise 0.96 aufweist. Insgesamt kompensieren sich diese Effekte und führen zu einem Z , das dem Idealwert von 1.0 sehr nahe kommt.

2.5. Messvergleiche am Boden

Zur Qualitätssicherung der CCD-Spektralradiometer wurden zeitnah zu den Messkampagnen Messvergleiche mit einem 2π -Referenzgerät am Forschungszentrum Jülich durchgeführt. Beide CCD-Spektralradiometer erfassten dabei die obere Hemisphäre. Als Referenzgerät diente ein Spektralradiometer mit Doppelmonochromator (DM-SR, Bentham Instruments).

Der Wellenlängenbereich des DM-SR umfasste 280–420 nm. Details zum eingesetzten Doppelmonochromatorsystem finden sich in *Bohn et al.* [2008], *Hofzumahaus et al.* [1999]. Die Dauer eines Scans lag typischerweise im Bereich von 90 s.

Das Doppelmonochromatorsystem eignet sich aufgrund des geringen Einfluss von Streulicht auf die Messungen als Referenzgerät, insbesondere im UV-B. Das DM-SR war bereits an drei internationalen Messvergleichen für spektrale aktinische Flussdich-

ten ACCENT¹, IPMMI² und INSPECTRO³ beteiligt, wo es eine Übereinstimmung im Bereich von 5–10% mit anderen absolut kalibrierten Systemen zeigte.

Die Messvergleiche wurden auf der IEK-8 Dachplattform (50.91° N, 6.41° O, 110 m ü. NN) durchgeführt, mit nahezu ungestörtem Blick auf die obere Hemisphäre ($\approx 97\%$) (Bohn *et al.* [2008]). Der lokale aufwärtsgerichtete Anteil der aktinischen Flussdichte war durch die schwarze Dachpappe unterhalb des Gestells der Plattform gering. Die Eingangsoptiken der Kampagnengeräte wurden in Zenitrichtung, auf selber Höhe und nahe zu den Eingangsoptiken des Referenzgeräts montiert. Jeder Messvergleich erstreckte sich über einen Zeitraum von mehreren Tagen und umfasste bewölkte und wolkenfreie Perioden.

Im folgenden Abschnitt werden Messvergleiche zwischen dem DM-SR und den Zeppelingeräten bzw. HALO-Geräten vorgestellt. Der Vergleich wird anhand von Photolysefrequenzen dargestellt, da sie die spätere Zielgröße bei atmosphärischen Messungen sind und ein direkter Vergleich spektraler aktinischer Flussdichten durch die unterschiedlichen Apparatfunktion erschwert wird. Die Messvergleiche werden dabei nicht durch die Unsicherheiten der molekularen Parameter beeinflusst, da im Rahmen des Vergleiches auf dieselben Literaturdaten zurückgegriffen wurde.

2.5.1. Zeppelin-Spektralradiometer

Im Rahmen der Zeppelinkampagne 2012 wurden Messungen mit den CCD-Spektralradiometern 45853 (Zenit) und 62001 (Nadir) durchgeführt. Vor und nach der Kampagne fanden in den Zeiträumen 16.04.–18.04. und 25.07–27.07. sowie nach einer kurzen Unterbrechung im Zeitraum 29.07–02.08. Messvergleiche mit dem Referenzgerät statt. Während der Messperiode im April wurde als Zenitgerät das Spektralradiometer 62000 eingesetzt, was aber aufgrund technischer Probleme bei den anschließenden Zeppelinmessungen nicht zum Einsatz kam.

Sowohl die Messungen der Zeppelingeräte als auch die Bentham-Messungen wurden um die Nichtidealität der aktinischen Eingangsoptiken korrigiert (bis max. -4% für 300–400 nm), wobei der Einfluss spiegelnder Reflexionen entfällt.

Abbildung 2.32 zeigt Korrelationen für Zenitgerät und Nadirgerät und Referenzinstrument für die Photolysefrequenzen $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$. Die Daten der CCD-Geräte wurden über die Scanperioden des DM-SR gemittelt, das über die geringere Zeitauflösung verfügt. Sowohl für das Zenit- als auch für das Nadirinstrument ergibt sich für $j(\text{O}^1\text{D})$ eine sehr gute Übereinstimmung zur Referenz. Leicht höhere Abweichungen um -4% sind für beide Geräte für $j(\text{NO}_2)$ zu erkennen.

Die Ursache für die größere Streuung von $j(\text{NO}_2)$ im Vergleich zu $j(\text{O}^1\text{D})$ war die teilweise vorhandene und zeitlich schnell variable Bewölkung während des Vergleichszeitraums, die die Synchronisation der Daten aufgrund des höheren Direktlichtanteils erschwert.

¹Atmospheric Composition Change - The European Network of Excellence (Bohn *et al.* [2008])

²International Photolysis Frequency Measurement and Model Intercomparison (Bais *et al.* [2003])

³Influence of clouds on the spectral actinic flux density in the lower troposphere (Thiel *et al.* [2008])

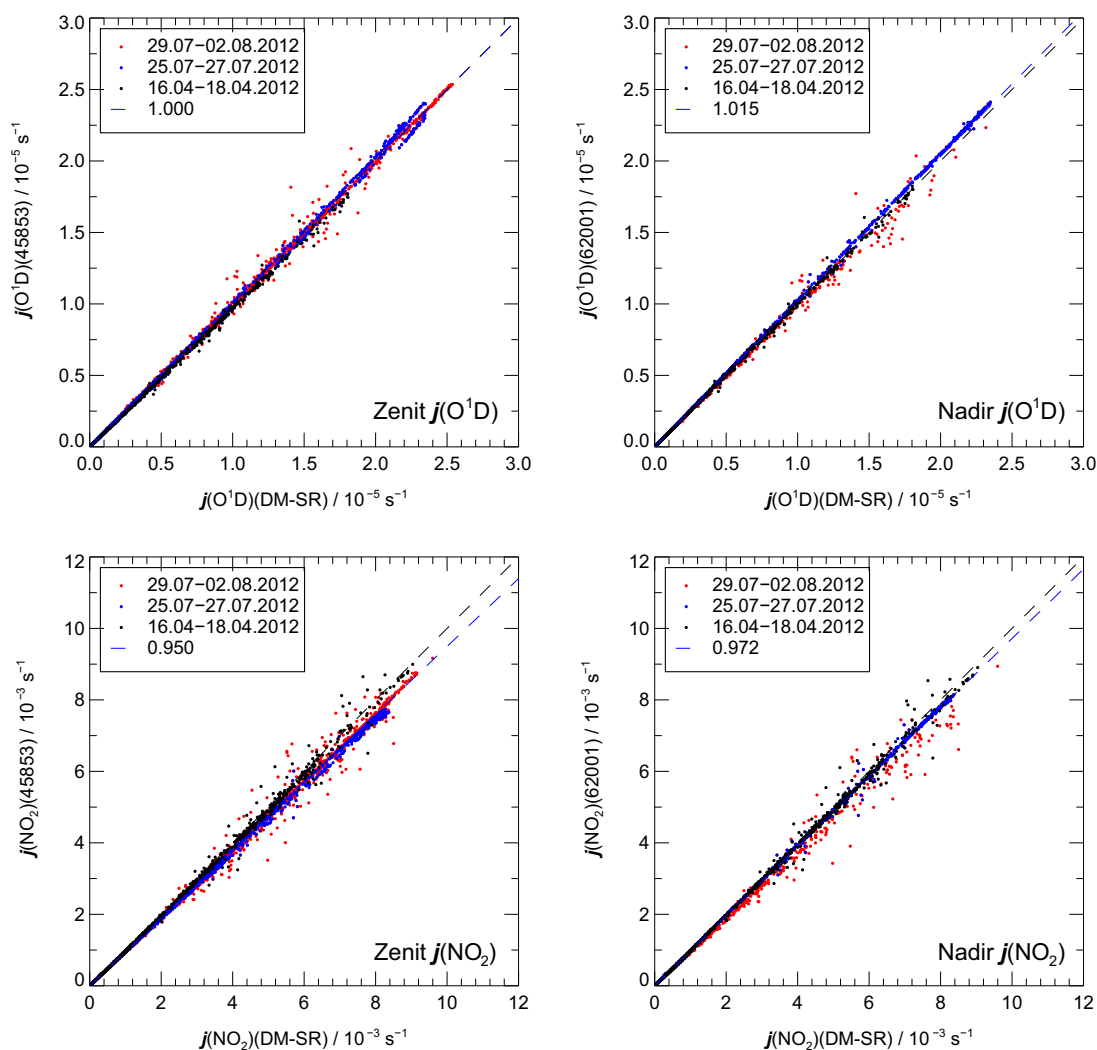


Abbildung 2.32.: Korrelationsplots der Photolysefrequenzen $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$ von Zeppelin Zenit- (links) und Nadirinstrument (rechts) und Referenzgerät in 2012. Die Steigungen der Regressionsgeraden (blau gestrichelt) sind angegeben.

Für die Kampagne 2013 wurden die Geräte 62008 (Zenit) und 85235 (Nadir) verwendet. Eine Korrelation der Daten dieser Spektralradiometer mit dem Referenzgerät für einen Zeitraum vor (26.03.–28.03.2013) und nach (06.07.–11.07.2013) der Kampagne ist in Abbildung 2.33 dargestellt. Es zeigen sich ähnlich gute Übereinstimmungen beider Geräte mit der Referenz mit maximalen Abweichungen von $\pm 2\%$.

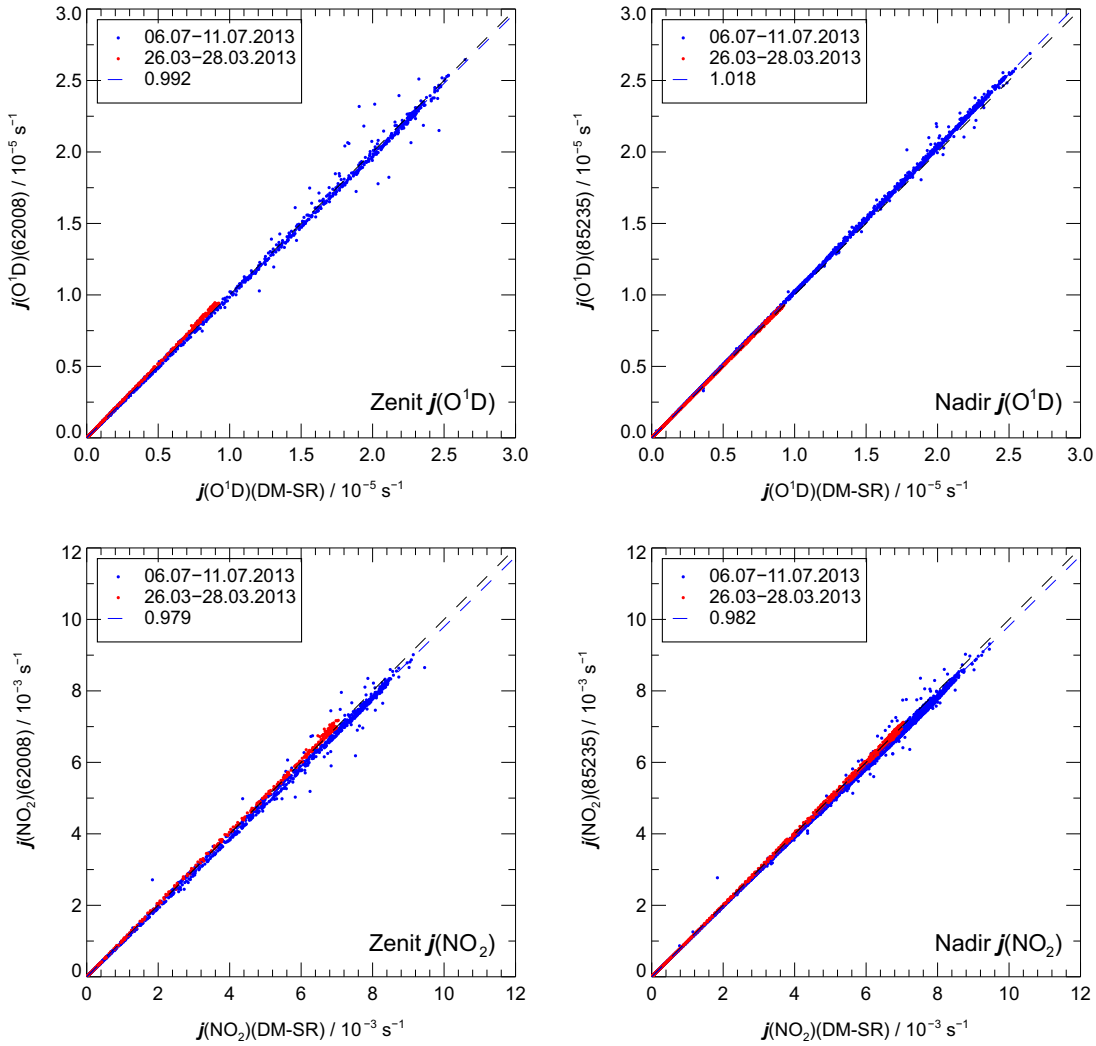


Abbildung 2.33.: Korrelationsplots der Photolysefrequenzen $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$ von Zeppelin Zenit- (links) und Nadirinstrument (rechts) und Referenzgerät in 2013.

2.5.2. HALO-Spektralradiometer

In den Zeiträumen 06.03.–08.03.2013 und 30.07.–01.08.2013 wurden Gerätevergleiche mit den HALO-Spektralradiometern 62001 (Zenit) sowie 62000 (Nadir), die bei der NARVAL-Kampagne eingesetzt wurden, durchgeführt. Die Korrelationen der HALO-Geräte zum Referenzgerät sind in Abbildung 2.34 für $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$ dargestellt.

Die Abweichungen des Zenitgeräts zum Referenzgerät liegen hier für beide Photolysefrequenzen im Bereich von -4% . Größere Abweichungen ergeben sich für das Nadirinstrument mit -7% für $j(\text{O}^1\text{D})$. Das Spektralradiometer 62000 zeigt damit eine leicht höhere Abweichung von der Referenz im Vergleich zu den Messungen im Zeppelinaufbau 2012. Die Anwendung der Korrekturfaktoren Z_H ist für den Dachvergleich in der HALO-Konfiguration substantiell (bis max. $+7\%$ für 300–400 nm), da insbesondere die Nadiroptik größere Abweichungen von der idealen Empfindlichkeit aufweist. Ein Vergleich über einzelne Wellenlängenbereiche integrierter Spektren hat gezeigt, dass die

Abweichung für $j(\text{O}^1\text{D})$ beim Nadirgerät nicht auf Streulichteinfluss zurückzuführen ist.

Die gezeigten Messvergleiche beziehen sich auf Bodenmessungen mit 2π -Systemen. Die Abweichungen zur Referenz können daher nicht ohne weiteres auf Messungen mit einem 4π -System in verschiedenen Höhen übertragen werden. Sie müssen im Rahmen der kombinierten Messunsicherheiten der Einzelgeräte für diese spezifische Messanordnung interpretiert werden. Insgesamt ist die Übereinstimmung und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sehr gut. Insbesondere die $j(\text{O}^1\text{D})$ Vergleiche zeigen, dass auch unter Verwendung von Spektralradiometern mit Einzelmonochromatoren verlässliche Werte im UV-B-Bereich erhalten werden können. Dies setzt allerdings die beschriebene sorgfältige Berücksichtigung von Streulichteffekten bei Kalibration und Messung voraus.

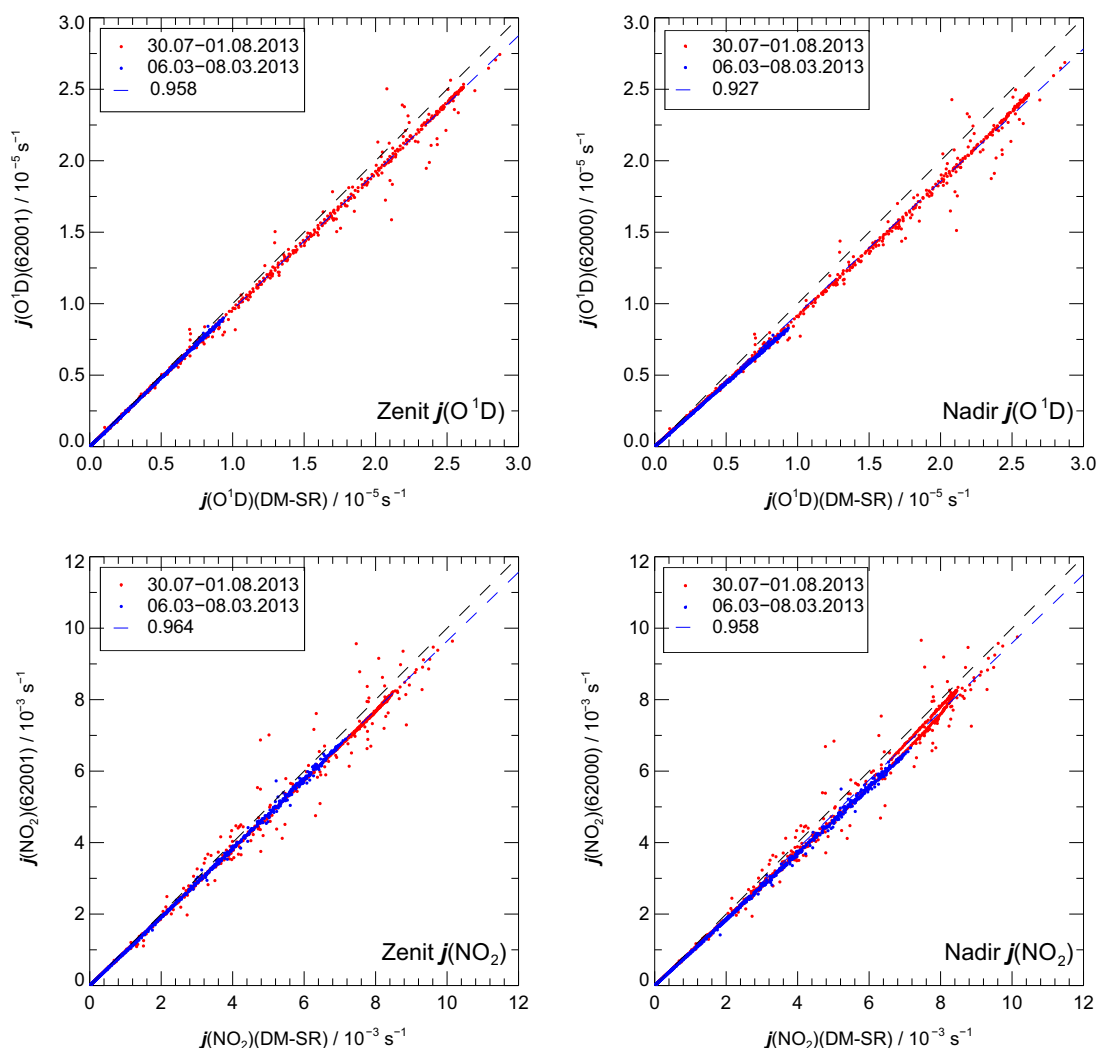


Abbildung 2.34.: Korrelationsplots der Photolysefrequenzen $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$ von HALO Zenit- (links) und Nadirinstrument (rechts) und Referenzgerät in 2013.

2.6. Methode der Datenauswertung und Unsicherheiten

Einen abschließenden Überblick über die Abfolge der in diesem Kapitel beschriebenen Auswertungsschritte von den gemessenen Rohdaten hin zu den finalen spektralen aktinischen Flussdichten und Photolysefrequenzen gibt Abbildung 2.35.

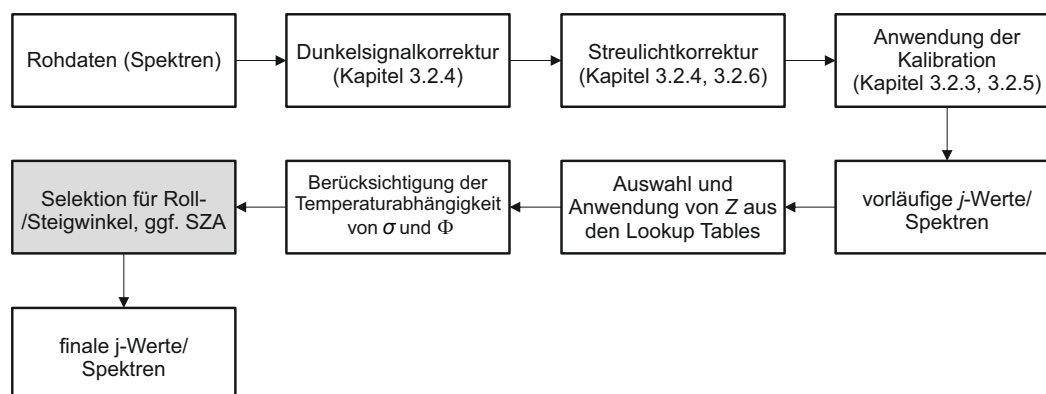


Abbildung 2.35.: Schema der notwendigen Schritte zur Auswertung von Feldmessungen. Grau markiert ist der Verarbeitungsschritt, der nur Messungen auf fliegenden Plattformen betrifft.

Verschiedene Faktoren haben Einfluss auf die Messgenauigkeiten der spektralen aktinischen Flussdichte. Diese ist zum einen durch die Genauigkeit des Absolutstandards bestimmt, die leicht wellenlängenabhängig ist und bei 4% liegt. Wird ein Gerätevergleich von Spektralradiometern durchgeführt, die mit demselben Absolutstandard kalibriert wurden, entfällt diese Unsicherheit in der Betrachtung der Korrelation der Ergebnisse, da die Reproduzierbarkeit der Lampenkalibration (etwa 1%) deutlich besser ist als die Absolutgenauigkeit. Eine weitere Unsicherheit stellt die Lage der Referenzebene Δz für die Absolutkalibration dar. Sie beträgt ca. 3–4 mm, was einer Unsicherheit von etwa 1% in F bezogen auf den zertifizierten Abstand des Standards von 700 mm entspricht.

Auch bei der Feldkalibration ergeben sich Unsicherheiten. Diese betragen ca. 2% für Wellenlängen > 380 nm. Dies konnte durch die Verwendung von jeweils zwei Lampen sichergestellt werden. Die Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit bei kurzen Wellenlängen ist schwieriger, da kein Kantenfilter zum Einsatz kam und ein Einfluss von Streulicht nicht ausgeschlossen werden kann (siehe Kapitel 2.2.5). Der Einsatz eines Kantenfilters würde hier eine Verbesserung darstellen, ist im momentanen Aufbau der Transferlampen samt Halterung jedoch schwer realisierbar. Abgesehen davon stellt, besonders für Messungen im UV-B-Bereich, das individuelle Streulichtverhalten der einzelnen CCD-Geräte und dessen Korrektur eine zusätzliche Unsicherheit dar.

Eine weitere mögliche Unsicherheit sind Nichtlinearitäten. So erfolgen die Laborkalibrationen bei erheblich niedrigeren aktinischen Flussdichten als die späteren atmosphärischen Messungen. Die Messvergleiche liefern jedoch keine Hinweise auf Nichtlinearitäten.

Die wellenlängenabhängige, spektrale Auflösung der Geräte kann zudem Einfluss auf die Genauigkeit der berechneten Photolysefrequenzen haben. Dies betrifft besonders die UV-B-Kante, sowie Photolysefrequenzen von Molekülen mit scharfen Linien im Absorptionsspektrum (bspw. HCHO, Formaldehyd). Aus dem gleichen Grund ist auch die Bestimmung des Wellenlängenoffsets notwendig. Bei den CCD-Geräten ist diese Bestimmung etwas unsicherer (etwa 0.02 nm), da bei einer gegebenen Emissionslinie nur wenige

spektrale Stützstellen vorhanden sind. Zudem sind die Apparatefunktionen in der Regel nicht ideal gaußförmig, während die Anpassung an die Linie auf einer Gaußkurve beruht.

Die Unsicherheit in der Bestimmung der Korrekturfaktoren Z_{H}^{Z} und Z_{H}^{N} (ca. 2%) ergibt sich einerseits aus der Unsicherheit der goniometrischen Messungen von Z_{p} und andererseits daraus, dass die Einflüsse der atmosphärischen Parameter bei der Bestimmung von Z_{H}^{Z} und Z_{H}^{N} möglicherweise nicht ausreichend berücksichtigt werden.

Bei den Vergleichen mit dem DM-SR muss außerdem beachtet werden, dass die Bestimmung von Z_{p} vor einigen Jahren erfolgte und nur für vier Azimutwinkel durchgeführt wurde. Für spätere Messvergleiche wäre daher eine erneute Charakterisierung der Eingangsoptik wie in Kapitel 2.3.2 sinnvoll. Unter Berücksichtigung der genannten Unsicherheiten sind die erzielten Übereinstimmungen in den Messvergleichen der Geräte sehr gut.

Die Genauigkeiten der Photolysefrequenzen werden schließlich auch von der Genauigkeit der molekularen Daten bestimmt. Insbesondere bei den Quantenausbeuten ergeben sich hier zum Teil große Unsicherheiten, da diese häufig nicht genau gemessen werden können. Für die Photolysefrequenzen $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$ resultieren Unsicherheiten von ca. 10% bzw. ca. 5%.

3. Zeppelinmessungen

Im folgenden Kapitel werden die Messkampagnen 2012/13 mit dem Zeppelin NT in den Niederlanden, Italien und Finnland im Rahmen des PEGASOS-Projektes vorgestellt. Die Messungen ermöglichten es den zeitlichen und räumlichen Verlauf der spektralen aktinischen Flussdichte und der Photolysefrequenzen in der atmosphärischen Grenzschicht zu untersuchen. Sie wurden darüber hinaus mit Berechnungen eines Strahlungstransfermodells und eines regionalen Chemietransportmodells verglichen.

3.1. Der Zeppelin NT als Messplattform

Der Zeppelin NT ist ein 75 m langes, halbstarres Luftschiff an dessen Tragstruktur die Hauptkomponenten wie die Kabine, Leitwerke, Triebwerke und Zeppelinhülle befestigt sind. Die Hülle besitzt einen maximalen Durchmesser von 14 m und ist im Inneren mit Helium als Trägergas gefüllt. Drei Triebwerke, eins am Heck, zwei an den Seiten des Zeppelins sorgen für den Antrieb und zusammen mit dem Trägergas für ausreichend Auftrieb für 1000 kg wissenschaftliche Ausrüstung, zwei Piloten und einen Wissenschaftler. Die hohe maximale Nutzlast des Zeppelins zusammen mit seiner hohen Manövrierfähigkeit, die es beispielsweise erlaubt lokale Höhenprofile zu fliegen, machen ihn zu einer idealen Messplattform für Messungen in der unteren Troposphäre. Die im Vergleich zu Messflugzeugen geringen Fluggeschwindigkeiten ermöglichen darüber hinaus Messungen mit hoher räumlicher Auflösung. Allerdings ist der Einsatz des Zeppelins auf Bedingungen mit niedrigen Windgeschwindigkeiten und Sichtflugbedingungen beschränkt.

Die Fluggeschwindigkeit beträgt maximal 115 km h^{-1} und die maximale Flughöhe liegt bei ca. 2500 m. Die tatsächlich erreichbare Flughöhe wird durch die Prallhöhe, die Höhe maximal zulässigen Hüllenüberdrucks, bestimmt. Sie ist neben der Nutzlast von verschiedenen Faktoren abhängig. Typische Fluggeschwindigkeiten während der Kampagne lagen im Bereich $50\text{--}60 \text{ km h}^{-1}$ mit maximalen Messflugdauern von ca. 10 h. Die maximale Flughöhe über Grund lag bei Höhenprofilflügen typischerweise bei ca. 900 m.



Abbildung 3.1.: Zeppelin NT während eines Messfluges. Die wissenschaftlichen Instrumente befanden sich in der Topplattform (rot umrandet) und der Kabine (grün umrandet). Meteorologische Parameter wurden durch Sensoren an der Mastspitze erfasst (gelb umrandet).

Die wissenschaftlichen Instrumente befanden sich für die PEGASOS Kampagne zum einen in der Topplattform mit einem Gewicht von ca. 500 kg, die auf dem Zeppelin an dessen fester Innenstruktur installiert wurde und zum anderen in der Kabine des Zeppelins (siehe Abbildung 3.1). Einlässe einiger Instrumente waren unterhalb der Gondel, am Seitenfenster der Kabine und zusammen mit Sensoren für meteorologische Parameter an der Mastspitze an der Nase der Kabine befestigt.

Permanente Instrumentierung

Aufgrund der Platz- und Gewichtsbeschränkungen konnten nicht alle für die Zeppelinmessungen entwickelten Geräte gleichzeitig im Zeppelin eingebaut werden. So gehörten einige Instrumente zur permanenten Instrumentierung, wohingegen der Einsatz der übrigen Instrumente durch die Verwendung dreier verschiedener Instrumentenpakete CL5, CL8 und CL9 bestimmt wurde (CL, *engl.*: Cabin Layout). Die Layouts wurden in Abhängigkeit von der wissenschaftlichen Fragestellung eingesetzt.

Die Spektralradiometer waren in der Topplattform und der Kabine des Zeppelins installiert und gehörten zur permanenten Instrumentierung. Ihre Einbausituation auf dem Zeppelin wird in Kapitel 3.2 detaillierter beschrieben. Die Topplattform war fester Bestandteil jedes Instrumentenpakets, da sie im Feld nicht demontiert werden konnte. Neben einem Spektralradiometer zur Messungen der abwärtsgerichteten aktinischen Flussdichte, beinhaltete sie ein auf dem Prinzip der laser-induzierten Fluoreszenz basierendes Gerät, welches der Messung der hoch reaktiven OH- und HO₂-Radikale und der totalen OH-Reaktivität diente (*Gomm* [2014]).

Zur permanenten Instrumentierung der Kabine gehörten das LDA-Rack, das NO_x-Rack, das COD-Rack und das CPN-Rack. Avionikdaten und meteorologische Parameter wurden von der Luftschiff Daten Aufzeichnung (LDA) erfasst. Zu den Parametern gehören Temperatur, Druck, Windgeschwindigkeit und -richtung, Flughöhe sowie Positions- und Lagedaten des Zeppelins. Das NO_x-Rack enthielt Instrumente zur Messung von NO, NO₂ und O₃. Zusätzlich befand sich in diesem Rack das zweite Spektralradiometer zur Messung der aufwärtsgerichteten aktinischen Flussdichte. Die Messung der CO-Konzentration erfolgte mit dem COD-Instrument. Instrumente zur Messung von Teilchenanzahl und Größenverteilung im Bereich von 1 nm bis 20 µm befanden sich im CPN-Rack.

CL5 - Das SOA-Paket

Das SOA-Instrumentenpaket CL5 diente der Messung sekundärer organischer Aerosole (SOA), sowie der Untersuchung ihrer Zusammensetzung und Alterungsprozesse. Hierzu wurden zusätzlich zur permanenten Instrumentierung das PSI-Rack, das AMS-Rack und das HGC-Rack in der Zeppelinkabine installiert. Bei dem PSI-Rack handelt es sich um ein Gerät zur Messung von Rußpartikeln und der Hygroskopizität der Aerosole. Das Aerosolmassenspektrometer (HR-ToF-AMS, *engl.*: High Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer, *Rubach* [2013]) wurde zur Analyse der Zusammensetzung von SOA verwendet. Das HGC-Rack bestehend aus einem schnellen Gaschromatographen und einem Massenspektrometer diente der Messung der Konzentration flüchtiger Kohlenwasserstoffe (VOCs, *engl.*: Volatile Organic Compounds, *Jäger* [2013]).

CL8 - Das Photochemiepaket

Zur Untersuchung photochemischer Prozesse in der unteren Troposphäre wurde das Photochemiepaket (CL8) eingesetzt. Die permanente Instrumentierung wurde durch Instrumente zur Messung von salpetriger Säure (HONO), HCHO und VOCs ergänzt. HONO wurde mit dem LOPAP-Instrument LOPAP (*engl.*: LOng PAth Absorption Photometer, *Häseler et al.* [2009]) gemessen. Das FFL-Rack enthielt ein faserverstärkter Laser-induziertes Fluoreszenz Instrument zur Messung von HCHO (*Hottle et al.* [2009]).

CL9 - Das Nukleationspaket

Die Zielsetzung der Flüge unter Verwendung des Nukleationspakets CL9 war die Untersuchung von Partikelbildungsereignissen in der unteren Troposphäre. Das API-Rack und das NAS-Rack wurden in diesem Paket zusätzlich zur permanenten Instrumentierung in der Kabine installiert. Das im API-Rack enthaltene Flugzeitmassenspektrometer (API-ToF-MS, *engl.*: Atmospheric Pressure Interface Time-of-Flight Mass Spectrometer) diente der Messung natürlich geladener Ionen und Cluster (*Junninen et al.* [2010]). Mit dem im NAS-Rack befindlichen Nanometer-Luftionen-Spektrometer wurde die elektrische Mobilität von Ionen gemessen.

3.2. Spektralradiometer an Bord des Zeppelin NT

Ein Spektralradiometer war als Einschub in der Topplattform des Zeppelins installiert, wobei die aktinische Eingangsoptik auf einer mit schwarzer Folie beklebten Fläche der Topplattform montiert war (siehe Abbildung 3.2). Das zweite Spektralradiometer befand sich als Einschub in der Zeppelinkabine im NO_x-Rack. Durch eine Bodenluke konnte der Lichtwellenleiter vom Einschub zur aktinischen Eingangsoptik geführt werden, die mit einem zylindrischen Adapter unterhalb der Kabine montiert war (siehe Abbildung 3.2). Wie in Kapitel 2.3.5 erläutert, dienten die Topplattform und die Kabine des Zeppelins dabei als erweiterte Schattenringe.

Die Installation der Topplattform auf dem Zeppelin war nur in Friedrichshafen im Hangar möglich, was den Zugang zum oberen Spektralradiometer während der Kampagne limitierte und eine Kalibration nach der Installation der Topplattform unmöglich machte. Kalibrationen beider Geräte erfolgten daher vor und nach den jeweiligen Kampagnenteilen im Zeppelinhangar in Friedrichshafen. Dabei zeigten sich keine größeren Änderungen, was die Anwendung konstanter Kalibrationsfaktoren für den jeweiligen Kampagnenzeitraum erlaubte.

Die Messungen spektraler aktinischer Flussdichten und die Berechnung von Photolysefrequenzen dienten im Rahmen des PEGASOS-Projektes insbesondere zur Unterstützung des Verständnisses photochemischer Prozesse (*Gomm* [2014], *Kaiser et al.* [2015], *Li et al.* [2014]). Aufgrund der speziellen Einbausituationen der aktinischen Optiken auf der Topplattform und unterhalb des Zeppelins sind zusätzliche Betrachtungen notwendig, um einen möglichen Einfluss des Zeppelins auf die Messungen abschätzen zu können.

Einfluss des Zeppelins auf die Photolyse

Aufgrund seines Durchmessers kann der Zeppelin einen Teil des Raumwinkels für die untere Hemisphäre abschirmen und die aufwärtsgerichtete Komponente der aktinischen Flussdichte reduzieren, oder durch Reflexion an der Zeppelinhülle zu einer Erhöhung der



Abbildung 3.2.: Aktinische Eingangsoptik auf der Topplattform (links) und unterhalb der Kabine (rechts).

aktinischen Flussdichte führen. Bei typischen Fluggeschwindigkeiten des Zeppelins befinden sich Luftpakete ca. 1.25 s vor Erreichen der HO_x -Einlassdüsen der Topplattform über der Zeppelinhülle und sind in dieser Zeit möglichen Änderungen des aktinischen Strahlungsfeldes durch Abschirmung oder Reflexion ausgesetzt (*Gomm* [2014]). Die Konzentration kurzlebiger Spezies wie OH könnte hierdurch beeinflusst werden.

Um den Einfluss der Zeppelinhülle auf das aktinische Strahlungsfeld abschätzen zu können, wurde die Reflektivität der Hülle im Labor untersucht. Hierzu erfolgten Reflexionsmessungen mit einem Probestück der Zeppelinhülle im Vergleich mit einem Reflexionsstandard (OPST5-U-99, Firma OptoPolymer). Der Reflexionsstandard besteht aus dem diffus reflektierenden Material OptoPolymer, einem Kunststoff der sich im Wellenlängenbereich 250–2500 nm laut Herstellerangabe durch Reflektivitäten von 94% bis 99% auszeichnet.

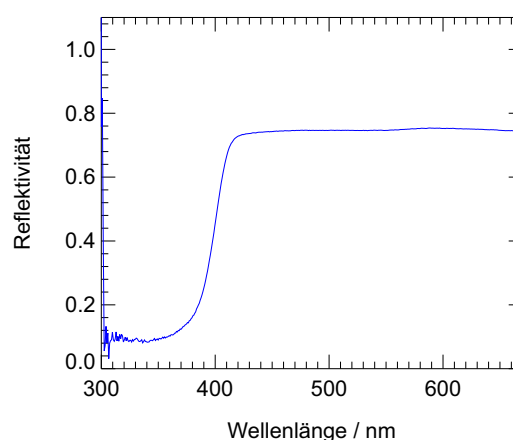


Abbildung 3.3.: Links: Aufbau zur Vermessung der spektralen Reflektivität einer Probe (Zeppelinhülle) mit Strahldichteoptik auf der rechten Bildseite. Rechts: Spektrale Reflektivität der Zeppelinhülle (gemittelt über die Reflexionswinkel 20° bis 60°).

Für die Labormessungen der Reflektivität R wurde die spektrale Strahldichte unter verschiedenen Reflexionswinkeln bezogen auf die Flächennormale der jeweiligen Probe (Reflexionsstandard, Zeppelinhülle) im Dunkelraum gemessen (siehe Abbildung 3.3). Die Reflektivität der Zeppelinhülle bestimmte sich anschließend als Quotient der Strahldichtemessungen unter Verwendung des Hüllenmaterials und des Reflexionsnormals für die verschiedenen Reflexionswinkel.

Die Reflektivität der Hülle weist eine deutliche Abhängigkeit von der Wellenlänge auf (siehe Abbildung 3.3), mit Werten von ca. 0.1 im UV-Bereich bis hin zu 0.75 im

VIS-Bereich. Hohe Reflektivitäten im sichtbaren Bereich des solaren Spektrums waren aufgrund der weißen Farbe der Zeppelinhülle zu erwarten.

Die Ergebnisse der Reflektivitätsmessungen der Zeppelinhülle, bezogen auf verschiedene Photolysefrequenzen R_j , sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Unter der Annahme, dass Luftpakete die die Einlassdüsen der Topplattform anströmen vorher über eine Kugel mit Zeppelindurchmesser von 13.8 m versetzt werden, bestimmt sich der Raumwinkel den der Zeppelin für die untere Hemisphäre abdeckt in diesem Fall zu ca. 50%. Die Photolysefrequenzen ergeben sich damit näherungsweise aus abwärts- (j^\downarrow) und aufwärtsgerichteten (j^\uparrow) Anteilen wie folgt:

$$j = j^\downarrow + j^\uparrow \approx j^\downarrow + 0.5 \cdot R_j \cdot j^\downarrow + 0.5 \cdot A \cdot j^\uparrow \quad (3.1)$$

Die Reflexion des Zeppelins im UV weicht dabei nur gering von typischen Albedowerten A des Erdbodens und der darüberliegenden Luftschicht ab, wodurch der Einfluss der Zeppelinhülle auf die Photochemie begrenzt wird. Abschätzungen von *Gomm* [2014] zeigen, dass der Einfluss der Abschirmung durch die Zeppelinhülle auf HO_x kleiner als 3% ist.

Tabelle 3.1.: Ergebnisse der Reflektivitätsmessungen der Zeppelinhülle bezogen auf verschiedene Photolysefrequenzen.

	R_j
$j(\text{O}^1\text{D}), j(\text{HCHO})_{\text{r,m}}$	0.085
$j(\text{H}_2\text{O}_2)$	0.095
$j(\text{HONO})$	0.12
$j(\text{NO}_2)$	0.23
$j(\text{NO}_3)_{\text{r}}$	0.75

Der Einfluss des Zeppelins auf NO_x und HONO ist vernachlässigbar, da die Zeitkonstanten bis zum Erreichen des photostationären Zustands die Aufenthaltsdauer eines Luftpakets über oder unter der Zeppelinhülle deutlich übersteigen.

3.3. PEGASOS Kampagnen

Die Zeppelinmessungen waren Teil des europäischen PEGASOS-Projektes, das 26 verschiedene Forschergruppe aus 15 Ländern vereinte und sich zum Ziel gesetzt hatte die Stärke der Wechselwirkung zwischen atmosphärischer Chemie und Klimawandel auf regionaler und globaler Ebene zu untersuchen. Darüber hinaus sollten Strategien zur Verbesserung der Luftqualität entwickelt werden (*Pandis* [2010]).

Die Messungen mit dem Zeppelin NT waren Teil des Arbeitspakets „Airborne field studies“ im Bereich „Atmospheric processes“. Ziele der Messungen waren die Untersuchung des HO_x -Zyklus, der Bildungsprozesse von Photooxidationsprodukten, der Entstehung und Alterung von SOA, sowie der Bildung neuer Partikel durch Nukleation (*Pandis* [2010]).

Die Messungen mit dem Zeppelin wurden in drei separate Kampagnen unterteilt, von denen eine im Frühjahr 2012 in die Metropolregion Rotterdam in den Niederlanden führte (Westkampagne). Im Anschluss wurden im Sommer 2012 Messungen in der Region Emilia Romagna in Norditalien (Südkampagne) und im Frühjahr 2013 in einem borealen

Waldgebiet in Finnland (Nordkampagne) durchgeführt. Ausgangs- und Endpunkt einer jeden Einzelkampagne war dabei Friedrichshafen als Sitz der Zeppelin Luftschifftechnik GmbH & Co (ZLT).

3.3.1. Westkampagne

Im Frühjahr 2012 wurde der Zeppelin von Friedrichshafen nach Rotterdam, Niederlande, transferiert und am Rotterdam The Hague Airport ($51^{\circ}57'N$, $4^{\circ}26'O$) stationiert. Der Transfer führte von Friedrichshafen über Mainz nach Rotterdam.

In der Metropolregion Rotterdam erfolgten vom 19. bis 27. Mai sieben Messflüge von denen ein Großteil zum KNMI (Königlich Niederländisches Meteorologisches Institut)-Messmast Cabauw in der Provinz Utrecht führte, in dessen Nähe Höhenprofile geflogen wurden. Vereinzelt erfolgten Transektflüge zur Nordsee.

Zu Beginn des Zeitraums herrschte ein schwaches Tiefdruckgebiet über Zentraleuropa, das im Laufe der Kampagne von einem starken Hochdruckgebiet über Nordeuropa ersetzt wurde. Dies führte zu Winden aus nördlichen Richtungen. Die zweite Kampagnenhälfte zeichnete sich durch verbreitet wolkenfreie Bedingungen aus. Die mittlere Temperatur über den gesamten Zeitraum lag bei $18^{\circ}C$.

3.3.2. Südkampagne

Im Sommer 2012 fanden Messungen in der Region Emilia Romagna (Norditalien) statt. Der Zeppelin war hierbei in der Zeit vom 18. Juni bis 15. Juli 2012 am Flughafen Avio-superficie „Guglielmo Zamboni“ ($44^{\circ}28'N$, $11^{\circ}32'O$) in Ozzano, ca. 16 km östlich von Bologna stationiert. Der Transfer erfolgte von Friedrichshafen über Wels, Graz (beide Österreich) und Gorizia (Italien) nach Ozzano.

Die Messflüge wurden in der Po-Ebene durchgeführt, die geographisch durch die Alpen im Norden, den Apennin im Süden und durch das Adriatische Meer im Osten begrenzt wird. Die Messflüge umfassten Gebiete in den Provinzen Bologna, Ravenna, Ferrara und Modena. Vereinzelt wurden Transektflüge zum Adriatischen Meer, zum Naturschutzgebiet Bosco Fontana oder in die Ausläufer des Apennin durchgeführt.

Zusätzlich erfolgten kontinuierliche atmosphärenchemische Messungen an den Bodenstationen San Pietro Capofiume (SPC, $44^{\circ}37'N$ $11^{\circ}40'O$, *Decesari et al.* [2001]) ca. 20 km nördlich von Ozzano und auf dem Gipfel des Monte Cimone (ca. 2165 m ü. NN) im Apennin.

Unter konstantem Hochdruckeinfluss wurden im Kampagnenzeitraum zeitweilig Temperaturen von bis zu $36^{\circ}C$ erreicht. Die mittlere Temperatur lag bei $28^{\circ}C$. Während des gesamten Zeitraums herrschten vorwiegend wolkenfreie Bedingungen.

3.3.3. Nordkampagne

Der Nordteil der PEGASOS Kampagne wurde im Frühjahr 2013 in Zentralfinnland durchgeführt. Der Zeppelin war in der Zeit vom 01. Mai bis zum 18. Juni am Jämi-järvi Airfield ($61^{\circ}46'N$, $22^{\circ}42'O$) stationiert. Einige Messflüge führten zur Messstation SMEAR II (Station for Measuring Forest and Ecosystem - Atmosphere Relations) in Hyttiälä, die von der Universität Helsinki betrieben wird.

Der Transfer nach Jämi-järvi erfolgte von Friedrichshafen über Mainz, Lübeck (Deutschland), Ljunbyhed und Nyköping (beide Schweden) nach Jämi-järvi. Auf dem Transfer nach Jämi-järvi wurden an zwei Tagen Höhenprofile nahe der Bodenmessstation Asprveten ca. 20 km entfernt von Skavsta geflogen.

Der Großteil des Kampagnenzeitraums war von wolkenlosen Bedingungen oder nur vereinzelter Bewölkung geprägt. Die Höchsttemperaturen während des Messzeitraums lagen bei 25°C.

3.3.4. Flugmuster

Die Flüge der Kampagnen können in drei Flugmuster (Höhenprofilflüge, Transektflüge und Transferflüge) aufgeteilt werden. Höhenprofilflüge dienten zur Untersuchung der vertikalen Struktur der unteren Troposphäre. Dabei kreiste der Zeppelin in verschiedenen Höhen über einen bestimmten Punkt. Der Durchmesser der Kreise war dabei so gewählt, dass die Messungen an Bord nicht durch die Abgase des Zeppelins beeinflusst wurden. Die minimale Flughöhe während der Profilflüge lag bei ca. 80 m. Die maximale Flughöhe war durch die Prallhöhe des Zeppelins bestimmt und somit abhängig von den Außenbedingungen und von der Instrumentierung. Transektflüge wurden auf konstanter Höhe geflogen. Aufgrund der längeren horizontal zurückgelegten Strecke konnten so horizontale Spurengasverteilungen untersucht werden. Transferflüge dienten dem Transport des Zeppelins in die Messregion der jeweiligen Kampagne. Transferflüge wurden in der Regel mit dem leichtesten Instrumentenlayout (CL8) oder einer reduzierten Version dieses Layouts (CL8R) geflogen. Eine Übersicht aller Zeppelinflüge im Rahmen der PEGASOS Kampagne gibt Abbildung 3.4.

Zu Zwecken der Flugplanung unter chemischen Aspekten wurde das EURAD-IM Modell (EUropean Air Dispersion-Inversion Model extension, *Elbern et al.* [2007]) des Rheinischen Instituts für Umweltforschung an der Universität zu Köln (RIU) genutzt. Die Modellrechnungen lieferten 48 h Vorhersagen meteorologischer Parameter (Temperatur, relative Feuchte und horizontaler Wind), einzelner Gasphasenspezies, Teilchen- und Aerosolkonzentrationen, Radikalkonzentrationen, verschiedener Photolysefrequenzen und abgeschätzter Umsatzraten auf fünf verschiedenen Höhenniveaus vom Grund bis ca. 1000 m Höhe. Eine Aktualisierung der Modellausgabe erfolgte alle 24 h.

Da der Einsatz des Zeppelin NT stark von den Wetterbedingungen abhängig ist, wurden die Flugplanung und die Festlegung der Flugmuster in enger Absprache mit den Piloten unter Berücksichtigung der meteorologischen und chemischen Vorhersagen durchgeführt. Tabelle 3.2 gibt einen Überblick über die Zeiträume und Anzahl der Flüge der einzelnen Kampagnenteile.



Abbildung 3.4.: Gesamtflugstrecke des Zeppelins im Rahmen der PEGASOS Kampagne 2012/13 inklusive Transferflügen. Schwarz: Westkampagne 2012 in die Metropolregion Rotterdam (Niederlande), blau: Südkampagne 2012 in die Po-Ebene (Italien) und rot: Nordkampagne 2013 nach Finnland (dargestellt mit GPSvisualizer.com).

Tabelle 3.2.: Übersicht aller Messflüge der PEGASOS Kampagne 2012/13.

Kampagne	Zeitraum	Flugnr.	Anzahl d. Flüge im Kampagnengebiet
Westkampagne	17.05.-29.05.2012	F006-F018	7
Südkampagne	14.06.-20.07.2012	F019-F054	28
Nordkampagne	15.04.-26.06.2013	F04-F38	23

3.4. Aktinische Strahlung in der atmosphärischen Grenzschicht

Messungen auf dem Zeppelin ermöglichen es den zeitlichen und räumlichen Verlauf der spektralen aktinischen Flussdichte und der Photolysefrequenzen in der atmosphärischen Grenzschicht zu untersuchen, sowie die Messungen mit Ergebnissen aus Strahlungstransfermodellierungen zu vergleichen.

Einen Abschnitt des Tagesgangs von $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$ unter wolkenlosen Bedingungen in einer Höhe von ca. 300 m über Grund zeigt Abbildung 3.5. Dargestellt sind die gemessenen aufwärts- und abwärtsgerichteten Anteile beider Photolysefrequenzen auf einem Transferflug von Gorizia nach Ozzano im Rahmen der PEGASOS Südkampagne 2012. Zusätzlich ist die aus den MODIS Daten extrahierte Albedo (Band 3: 459–479 nm) entlang der Flugstrecke eingezeichnet. Die Zeitaufösung der Messungen lag, wie bei allen Flügen, für beide Spektralradiometer bei 3 s. Um die Messungen mit beiden Optiken für das Übersprechen für Strahlung aus der jeweils anderen Hemisphäre zu korrigieren wurden, wie in Kapitel 2.4 beschrieben, die Korrekturfaktoren Z_{H}^{Z} und Z_{H}^{N} auf die Messungen angewendet, die jedoch nur kleine Änderungen von maximal 4% in Z_{H}^{N} bewirken.

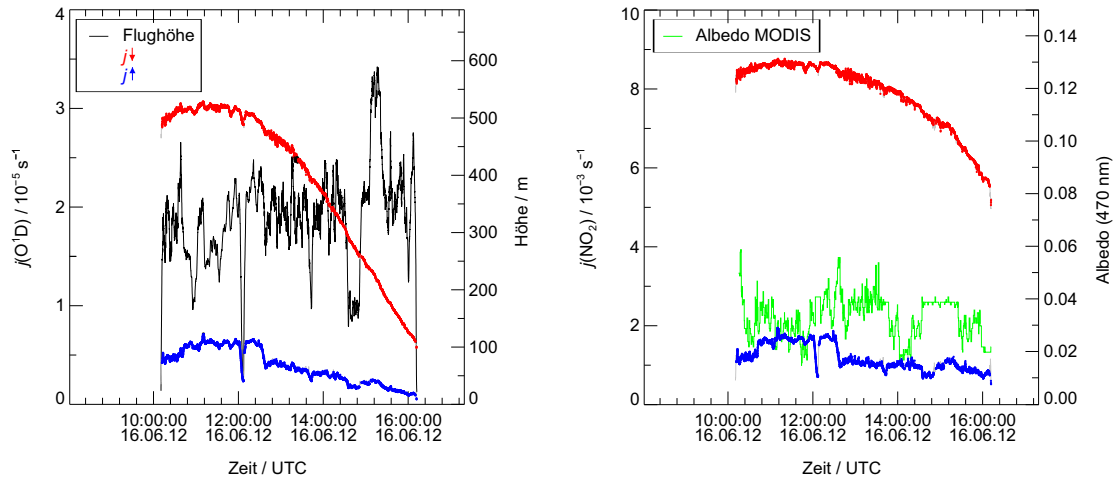


Abbildung 3.5.: Messungen von $j(\text{O}^1\text{D})$ (links) und $j(\text{NO}_2)$ (rechts) auf dem Transferflug Gorizia-Ozzano im Juni 2012. Dargestellt sind der aufwärts- (blau) und der abwärtsgerichtete (rot) Anteil der Photolysefrequenzen. Fluglagen mit Beträgen von Nick- oder Rollwinkeln $> 5^\circ$ sind nicht dargestellt.

Der Flug wurde bei größtenteils geringer Variation der Flughöhe durchgeführt, sodass der Tagesgang nur vereinzelt von der Höhenabhängigkeit der Photolysefrequenzen beeinflusst wird. Ein Vergleich beider Photolysefrequenzen verdeutlicht den Einfluss der unterschiedlichen Wellenlängenbereiche bei deren Berechnung (siehe Kapitel 1.3). Für kurze Wellenlängen ist die stratosphärische Ozonabsorption und die Rayleighstreuung von besonderer Bedeutung. Dies resultiert in einem steileren Tagesgang für $j(\text{O}^1\text{D})$ im Vergleich zu $j(\text{NO}_2)$. Rayleighstreuung und Ozonabsorption verstärken sich bei größeren Sonnenzenitwinkeln und somit längerem Weg durch die Atmosphäre.

Während der ersten Flughälfte entlang der italienischen Küstenlinie zeigte sich eine höhere Bodenalbedo im UV-Bereich als im zweiten Teil über dem Festland. Dies ist in der aufwärtsgerichteten Komponente beider Photolysefrequenzen erkennbar und

in Übereinstimmung mit dem Albedoverlauf in Abbildung 2.28. Die dargestellten Albedowerte von MODIS haben eine ausreichend hohe räumliche Auflösung von 500 m, beziehen sich jedoch auf 470 nm. Die niedrigeren Albedowerte über dem Festland sind in den MODIS Daten daher erwartungsgemäß nicht erkennbar. Allerdings wäre für die größeren Wellenlängen sogar ein umgekehrter Effekt mit höheren Werten über dem Festland zu erwarten gewesen. Generell werden auch bei größeren Wellenlängen die schnellen Schwankungen der MODIS Daten nicht durch die Messwerte der aufwärtsgerichteten Komponente widerspiegelt. Die Ursache dafür ist unklar. Die geographische Zuordnung der Albedowerte basiert auf einem Algorithmus der NASA, dessen Genauigkeit jedoch nicht spezifiziert und nur schwer überprüfbar ist. Aus diesem Grund wurden im Weiteren Mittelwerte von MODIS Albedodaten berechnet und für Strahlungstransferrechnungen wellenlängenabhängige, mittlere Albedowerte verwendet (siehe Kapitel 3.5).

Die Variation von $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$ mit der Höhe ist in Abbildung 3.6 erkennbar. Dargestellt sind Messungen während eines Höhenprofilflugs nahe Argenta (Italien). Die Flughöhe wurde dabei im Bereich 100–900 m variiert, wobei die Flugdauer von der untersten zur obersten Flughöhe ca. 20 min betrug. Somit ist der Höhenvariation der Photolysefrequenzen eine geringe zeitliche Variation überlagert. Für beide Wellenlängenbereiche ist eine Zunahme sowohl des abwärts- als auch des aufwärtsgerichteten Anteils der Photolysefrequenzen mit der Höhe zu verzeichnen. Die Zunahme des abwärtsgerichteten Anteils ist auf die geringere Extinktion aufgrund der kürzeren Wegstrecke der Strahlung durch die Atmosphäre zurückzuführen. Stärkere Streuung durch das größer werdende unterliegende Luftvolumen mit zunehmender Flughöhe resultiert in einem Anstieg des aufwärtsgerichteten Anteils der Photolysefrequenzen.

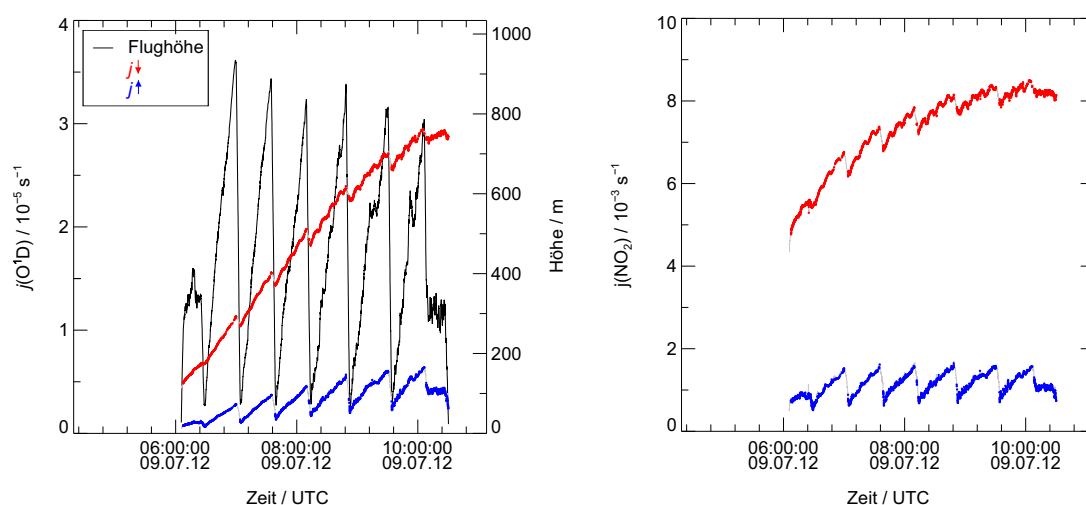


Abbildung 3.6.: Messungen von $j(\text{O}^1\text{D})$ (links) und $j(\text{NO}_2)$ (rechts) während eines Höhenprofilflugs bei Argenta im Juli 2012.

Eine Übersicht der Photolysefrequenzen (Zenit + Nadir) von $j(\text{O}^1\text{D})$, $j(\text{NO}_2)$ und $j(\text{NO}_3)_r$ aller Kampagnenteile in Abhängigkeit vom Sonnenzenitwinkel gibt Abbildung 3.7. NO_3 wird im Vergleich zu O_3 und NO_2 von Strahlung mit längeren Wellenlängen photolysiert (siehe Tabelle 1.1). So ist $j(\text{NO}_3)_r$ beispielsweise durch eine höhere Bodenalbedo und einen höheren Direktlichtanteil beeinflusst. Für die temperaturabhängigen Werte der molekularen Parameter wurden die gemessenen Temperaturen verwendet. Der Einfluss der Temperatur ist in diesem Höhenbereich bezogen auf die Referenztemperatur von 298 K jedoch gering. Die Abbildung verdeutlicht, dass erwartungsgemäß der

Sonnenzenitwinkel neben der Bewölkung den wichtigsten Einflussfaktor auf die spektrale aktinische Flussdichte darstellt. Der Einfluss der Bewölkung an einigen Flugtagen ist für alle Photolysefrequenzen erkennbar, vereinzelte Höhenprofilflüge zeigen sich besonders deutlich bei $j(\text{O}^1\text{D})$. Für gleiche Sonnenzenitwinkel weisen die Messungen der drei Kampagnen geringe Abweichungen voneinander auf. Für $j(\text{NO}_2)$ und $j(\text{NO}_3)_r$ zeigt sich in einigen Fällen eine leichte Überhöhung der Messungen bei durchbrochener Bewölkung.

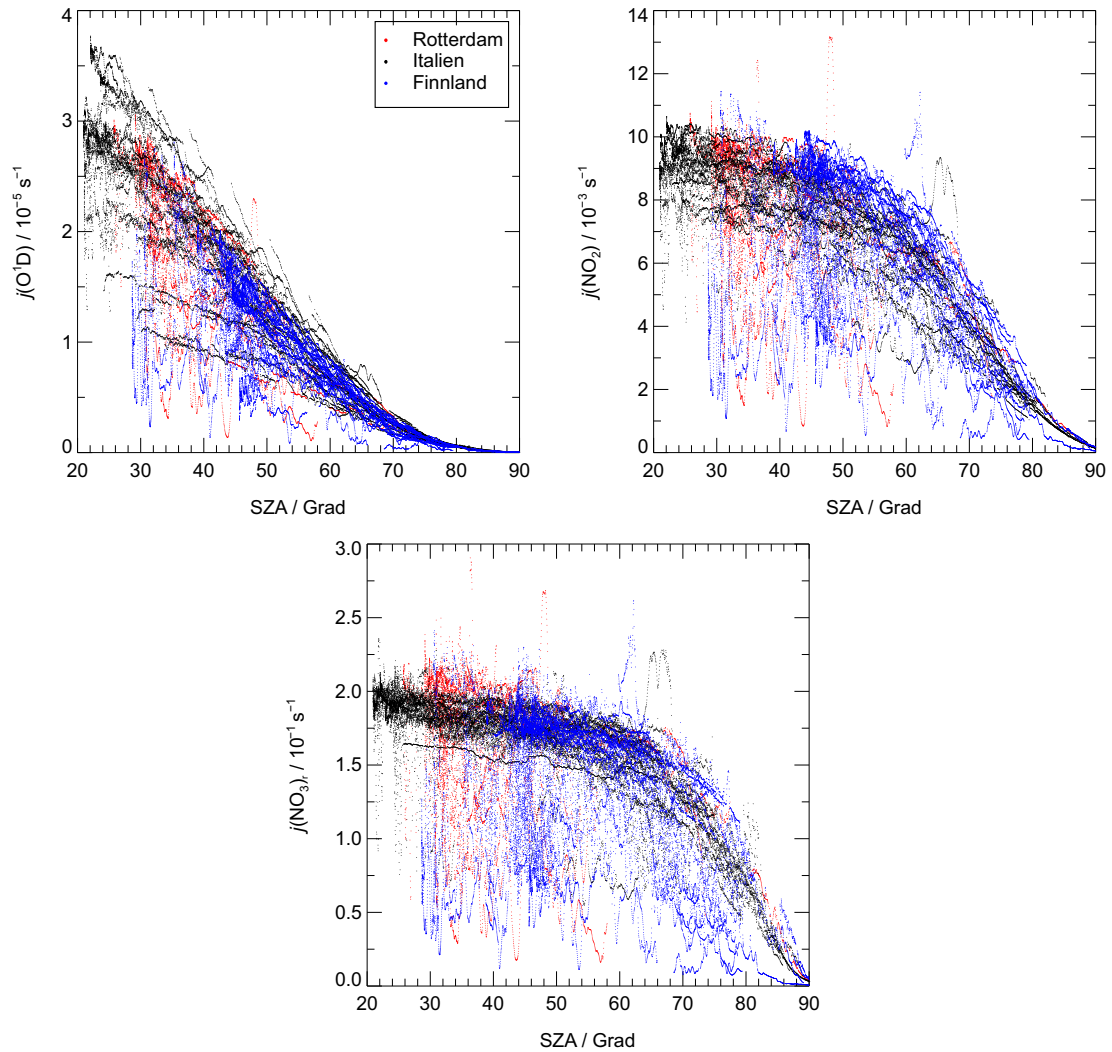


Abbildung 3.7.: Übersicht aller Kampagnendaten der Photolysefrequenzen (Zenit + Nadir) von $j(\text{O}^1\text{D})$, $j(\text{NO}_2)$ und $j(\text{NO}_3)_r$ in Abhängigkeit vom Sonnenzenitwinkel. Die Daten sind für Beträge von Nick- und Rollwinkeln $> 5^\circ$ gefiltert.

Die Daten sind für Beträge von Nick- oder Rollwinkeln $> 5^\circ$ gefiltert, sodass die in wenigen Fällen sehr hohen Werte der jeweiligen Photolysefrequenz nicht auf das Übersprechen direkter Strahlung auf die Nadiroptik zurückgeführt werden können, sondern von einem hohen aufwärtsgerichteten Strahlungsanteil in Bereichen höherer Bodenalbedo herrühren (bspw. Bodennebel). Generell ist für Sonnenzenitwinkel $> 82^\circ$ ein Übersprechen direkter Strahlung auf die Nadiroptik möglich (siehe Kapitel 2.3.5), wird aber

allenfalls bei $j(\text{NO}_3)_r$ beobachtet. Aufgrund der unterschiedlichen Wellenlängenbereiche für die Berechnungen der einzelnen Photolysefrequenzen und des unterschiedlichen Einflusses der atmosphärischen Parameter variieren die Verläufe, wie schon bei den Tagesgängen in Abbildung 3.5 erkennbar war.

Um den Einfluss verschiedener Parameter auf unterschiedliche Photolysefrequenzen in der atmosphärischen Grenzschicht zu untersuchen, wurden zunächst einige Modellrechnungen mit dem Strahlungstransfermodell uvspec durchgeführt. Modellierte Höhenprofile der abwärts- und aufwärtsgerichteten Anteile von $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$ für drei verschiedene Sonnenzenitwinkel (20° , 40° und 60°) zeigt Abbildung 3.8. Die Modellrechnungen wurden für wolkenlose Bedingungen, eine wellenlängenabhängige Bodenalbedo mit dem Referenzwert 0.04 bei 470 nm (siehe Abbildung 2.28) und $\text{AOD}_{550\text{ nm}} = 0.2$ durchgeführt. Wie schon in den Abbildungen 3.5 und 3.6 erkennbar, nehmen abwärts- und aufwärtsgerichtete Komponente mit der Höhe und abnehmendem Sonnenzenitwinkel zu. Das Verhältnis von aufwärts- zu abwärtsgerichteter Komponente ist dabei von der Höhe, jedoch kaum vom Sonnenzenitwinkel abhängig.

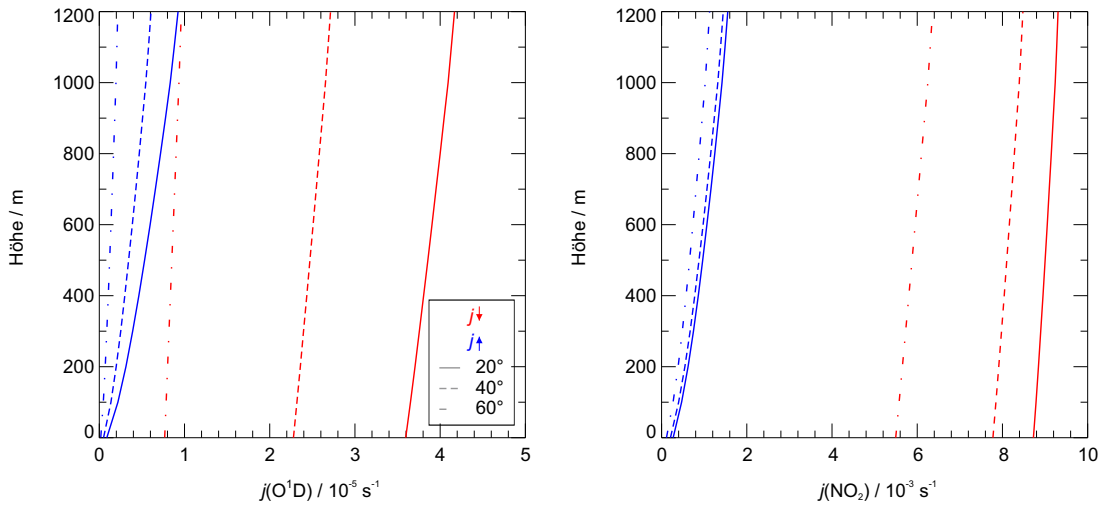


Abbildung 3.8.: Berechnete Höhenprofile der abwärts- (rot) und aufwärtsgerichteten (blau) Anteile von $j(\text{O}^1\text{D})$ (links) und $j(\text{NO}_2)$ (rechts) für die Sonnenzenitwinkel 20° , 40° und 60° . Die Modellrechnungen wurden für wolkenlose Bedingungen ($A_{470\text{ nm}} = 0.04$, $\text{AOD}_{550\text{ nm}} = 0.2$, $T = 298\text{ K}$) durchgeführt.

Das Verhältnis beider Komponenten in Abhängigkeit von der Höhe zeigt Abbildung 3.9 für $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$. In den Modellrechnungen wurde hierbei zusätzlich die spektrale Bodenalbedo variiert ($A_{470\text{ nm}} = 0.04$, 0.08 und 0.22). Für alle Sonnenzenitwinkel und Albedowerte nimmt das Verhältnis aufgrund des stärkeren Anstiegs der aufwärtsgerichteten Komponente mit der Höhe zu. Das Verhältnis variiert zusätzlich abhängig von der Wahl der Bodenalbedo, die den aufwärtsgerichteten Anteil insbesondere in Bodennähe bestimmt. Für die Reflexion des direkten Strahlungsanteils ist der Einfluss der Bodenalbedo abhängig vom Sonnenzenitwinkel und wird am Erdboden durch Gleichung 1.16 beschrieben. Der Anteil der reflektierten direkten Komponente an der gesamten aktinischen Flussdichte variiert hier mit $2 \cdot A \cdot \cos(\vartheta_0)$ und erklärt den Unterschied in den Verhältnissen von aufwärts- zu abwärtsgerichteter Komponente für unterschiedliche Sonnenzenitwinkel und Wellenlängen bei unterschiedlichen Werten der Bodenalbedo.

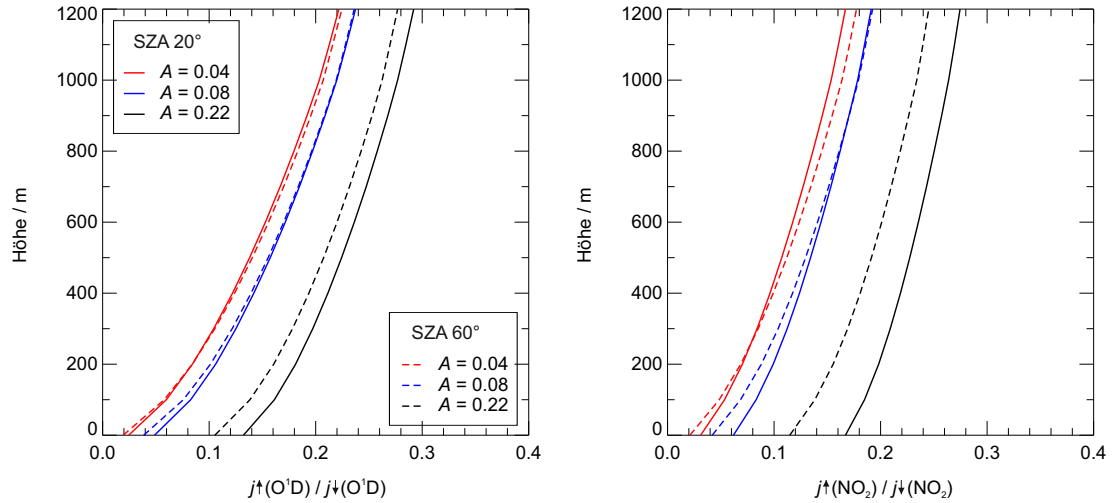


Abbildung 3.9.: Berechnete Höhenprofile des Verhältnisses von aufwärts- zu abwärtsgerichtetem Anteil von $j(\text{O}^1\text{D})$ (links) und $j(\text{NO}_2)$ (rechts) für verschiedene Werte der Bodenalbedo ($A_{470\text{ nm}} = 0.04, 0.08$ und 0.22) und $\text{AOD}_{550\text{ nm}} = 0.2$. Die Modellrechnungen wurden für wolkenlose Bedingungen und die Sonnenzenitwinkel 20° und 60° durchgeführt.

In Abbildung 3.10 ist der Einfluss unterschiedlicher aerosol-optischer Dicken ($\text{AOD}_{550\text{ nm}} = 0.2$ und 1.5) auf das Verhältnis der aufwärts- und abwärtsgerichteten Anteile für beide Photolysefrequenzen dargestellt.

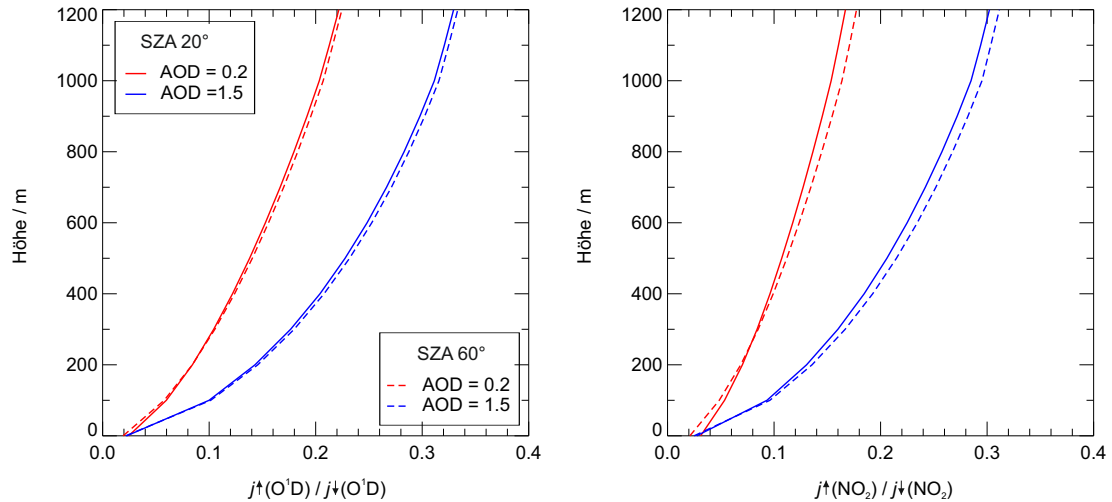


Abbildung 3.10.: Berechnete Höhenprofile des Verhältnisses von aufwärts- zu abwärtsgerichtetem Anteil von $j(\text{O}^1\text{D})$ (links) und $j(\text{NO}_2)$ (rechts) für verschiedene Werte der aerosol-optischen Dicke ($\text{AOD}_{550\text{ nm}} = 0.2$ und 1.5). Die Modellrechnungen wurden für wolkenlose Bedingungen, die Sonnenzenitwinkel 20° und 60° , sowie $A_{470\text{ nm}} = 0.04$ durchgeführt.

Stärkere Streuung der abwärtsgerichteten Komponente im unterliegenden Luftvolumen bei größerer aerosol-optischer Dicke führt zu einem deutlichen Anstieg des Verhältnisses. Die Verläufe zeigen eine geringe Abhängigkeit vom Sonnenzenitwinkel, da eine

stärkere Extinktion bei längerer Wegstrecke durch die Atmosphäre beide Komponenten beeinflusst.

In Abbildung 3.11 (a) und (b) sind Höhenprofile der abwärtsgerichteten Komponente von $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$ unter Stratusbewölkung unterschiedlicher wolken-optischer Dicke (COD = 10 und COD = 25) und für verschiedene Sonnenzenitwinkel dargestellt.

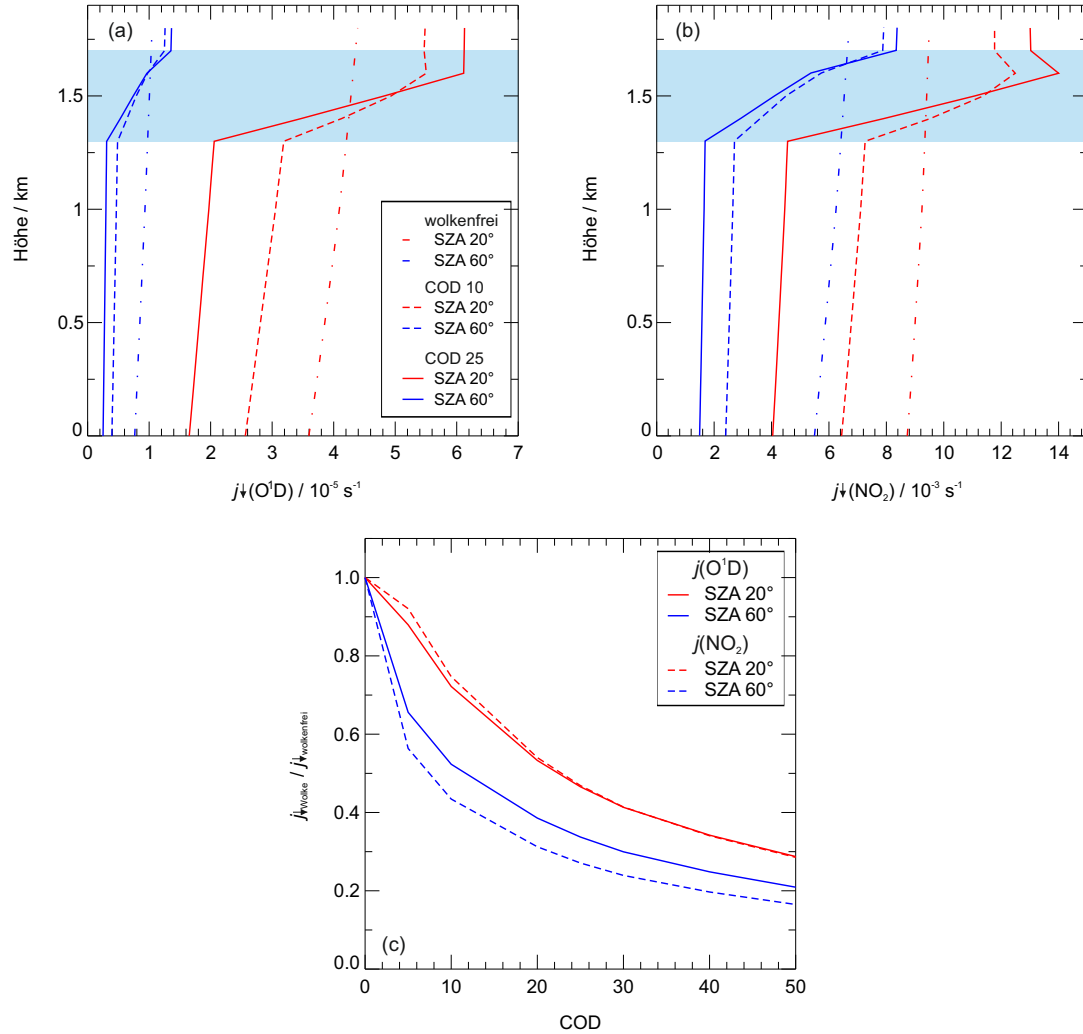


Abbildung 3.11.: Berechnete Höhenprofile der abwärtsgerichteten Anteile von $j(\text{O}^1\text{D})$ (a) und $j(\text{NO}_2)$ (b) für verschiedene wolken-optische Dicken einer Stratuswolke und für wolkenfreie Bedingungen. (c) zeigt das Verhältnis des abwärtsgerichteten Anteils zwischen wolkenfreien und bewölkten Bedingungen in Abhängigkeit der COD in einer Höhe von 300 m. Die Modellrechnungen wurden für $A_{470 \text{ nm}} = 0.04$ und $\text{AOD}_{550 \text{ nm}} = 0.2$ durchgeführt.

Die vertikale Erstreckung der Wolke reicht in beiden Fällen von 1.3 km bis 1.7 km und liegt somit oberhalb der maximalen Zeppelinflughöhe während aller Kampagnenteile. Dies beschreibt am besten die reale Messsituation bei der sich der Zeppelin ebenfalls stets unter den Wolken befand. Zum Vergleich sind die Verläufe unter wolkenfreien Bedingungen eingezeichnet. Unterhalb der Wolke ist für beide Photolysefrequenzen eine deutliche

Abschwächung der abwärtsgerichteten Komponente erkennbar. Inner- und oberhalb der Wolke kommt es durch Reflexion und Rückstreuung zu einer Strahlungsüberhöhung.

Den Einfluss der wolken-optischen Dicke der Stratuswolke auf die abwärtsgerichtete Komponente im Vergleich zum wolkenlosen Fall zeigt Abbildung 3.11 (c) für beide Photolysefrequenzen in einer Höhe von 300 m. Die stärkere Abschwächung mit zunehmender COD ist deutlich erkennbar. Dabei zeigt sich für große Sonnenzenitwinkel ein leicht höherer Wolkeneinfluss für $j(\text{NO}_2)$.

3.5. Vergleich der Messungen mit Strahlungstransferrechnungen

Um die Ergebnisse des Strahlungstransfermodells uvspec mit den Zeppelinmessungen zu vergleichen, wurden Modellrechnungen von F^\downarrow und F^\uparrow sowie Berechnungen daraus resultierender Photolysefrequenzen entlang der Flugrouten aller Kampagnenflüge mit einer Zeitauflösung von 3 min durchgeführt. Dabei wurden die Flughöhen über Grund aus den LDA-Daten und der jeweilige Sonnenzenitwinkel, berechnet aus den Positionsdaten des Zeppelins, an das Modell übergeben. Die Ozonsäulen wurden für jeden Flug entlang des Tracks aus dem OMI Produkt (Ozone Monitoring Instrument, *Eskes et al.* [2003]) interpoliert. Da die aerosol-optische Dicke hohen zeitlichen und räumlichen Variationen unterliegen kann und die MODIS Daten der AOD für die Kampagnenzeiträume und -gebiete große zeitliche und räumliche Lücken aufweisen, wurde die $\text{AOD}_{550\text{ nm}}$ für die Modellrechnungen mit einem konstanten Wert von 0.2 angesetzt. Die Bodenalbedo wurde wellenlängenabhängig gemäß des Verlaufs in Abbildung 2.28 gewählt ($A_{470\text{ nm}} = 0.03$). In Tabelle 3.3 sind die entlang aller Flugstrecken der einzelnen Kampagnen gemittelten MODIS Albedowerte aufgelistet. Die Mittelwerte für Band 3 der einzelnen Teilkampagnen zeigen eine geringe Abweichung von $A_{470\text{ nm}} = 0.03$ für die Strahlungstransferrechnungen.

Tabelle 3.3.: Entlang aller Flugstrecken der jeweiligen Kampagne gemittelte MODIS Albedowerte und Standardabweichungen für drei spektrale Bänder. Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte des im Modell verwendeten Albedoverlaufs angegeben.

Band 1 (620–670 nm)	Band 3 (459–479 nm)	Band 4 (545–565 nm)
Rotterdam 2012		
0.056 ± 0.020	0.030 ± 0.010	0.069 ± 0.018
Italien 2012		
0.066 ± 0.022	0.035 ± 0.011	0.068 ± 0.016
Finnland 2013		
0.0376 ± 0.019	0.028 ± 0.013	0.050 ± 0.019
Modell		
0.052	0.030	0.062

Aufgrund fehlender Informationen über die jeweilige Bewölkungssituation, sowie über die mikro- und makrophysikalischen Wolkenparameter wurden die Modellrechnungen

zunächst für wolkenfreie Bedingungen durchgeführt. Anschließend erfolgten die Modellrechnungen unter dem Einfluss einer Stratuswolke.

Korrelationen der abwärtsgerichteten Komponente von $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$ zwischen Modellergebnissen unter wolkenlosen Bedingungen und Messungen zeigt Abbildung 3.12. Fluglagen mit Beträgen der Roll- bzw. Nickwinkel $> 5^\circ$ wurden von der Betrachtung ausgeschlossen. Der Einfluss der gewählten Bodenalbedo im Modell auf die abwärtsgerichtete Komponente ist im Gegensatz zur aerosol-optischen Dicke vernachlässigbar. Für die Kampagnen in Rotterdam und Italien definieren die Modellwerte wie erwartet in etwa die obere Grenze der Messwerte, da bei den Berechnungen von wolkenlosen Bedingungen ausgegangen wurde. Ein Teil der Messwerte der Finnlandkampagne liegt oberhalb der Modellergebnisse. Grund hierfür sind vermutlich die geringen aerosol-optischen Dicken mit Monatsmittelwerten von $\text{AOD}_{500\text{ nm}} = 0.077$ (Mai 2013) bzw. 0.172 (Juni 2013), gemessen an der AERONET (Aerosol Robotic Network) Station Hyytiälä. Diese führen zu einer geringeren Extinktion der abwärtsgerichteten Komponente im Vergleich zur gewählten aerosol-optischen Dicke im Modell. Die Monatsmittel der aerosol-optischen Dicke lagen an der AERONET Station Cabauw nahe Rotterdam mit $\text{AOD}_{440\text{ nm}} = 0.311$ (Mai 2012) und an der SKYNET Station Bologna über den Kampagnenzeitraum im Bereich von 0.2 bis 0.5 ($\text{AOD}_{500\text{ nm}}$) leicht oberhalb der gewählten optischen Dicke im Modell.

Die Abweichungen der Messungen unter die Modellwerte können sowohl auf die Unterschiede zwischen realer und im Modell verwendeter aerosol-optischer Dicke, als auch auf den Einfluss unterschiedlicher Bewölkung zurückgeführt werden. Insgesamt zeigt sich, unter Berücksichtigung der Genauigkeit der Modelleingabeparameter und der Annahme wolkenfreier Bedingungen, eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und den gemessenen Maximalwerten.

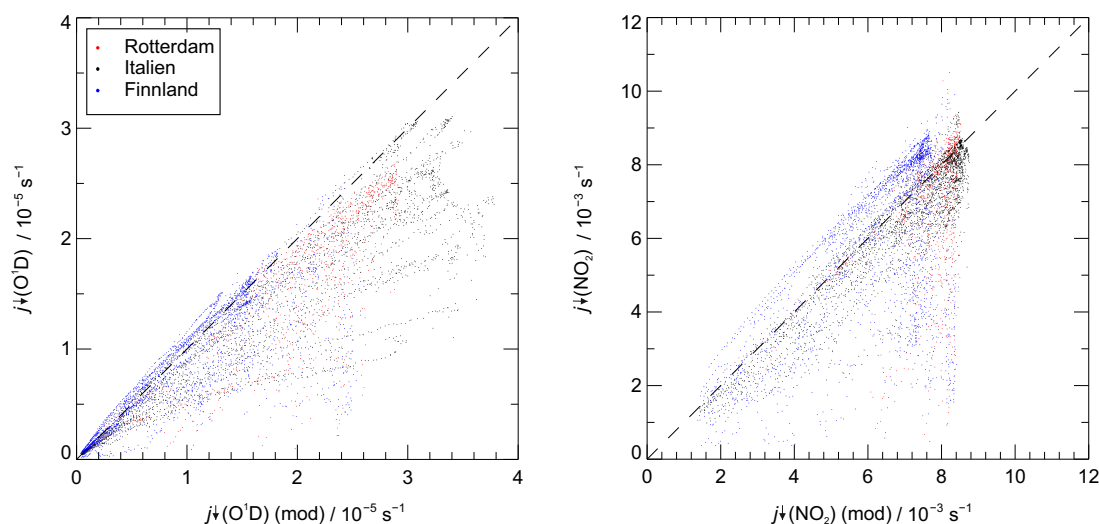


Abbildung 3.12.: Korrelationsplots des abwärtsgerichteten Anteils der Photolysefrequenzen $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$ von Modellberechnungen (wolkenlos, $A_{470\text{ nm}} = 0.03$, $\text{AOD}_{550\text{ nm}} = 0.2$, $\text{SZA} < 80^\circ$) und Messungen für die PEGASOS-Kampagne 2012/13.

Die Modellrechnungen wurden zudem für alle Kampagnenflüge analog zum wolkenlosen Fall unter Einfluss einer Stratuswolke durchgeführt. Die Wolke erstreckte sich über den Höhenbereich $1.3\text{--}1.7\text{ km}$, also oberhalb der maximalen Flughöhe und wurde über

die in Tabelle 2.2 gewählten mikrophysikalischen Eigenschaften parametrisiert (COD 25). In Abbildung 3.13 ist eine Korrelation für die abwärtsgerichtete Komponente von $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$ aus Messungen sowie Modellrechnungen unter Wolkeneinfluss für den gesamten Kampagnenzeitraum dargestellt. Da die maximalen Flughöhen des Zepelins unterhalb der Untergrenze der Modellwolke lagen, ist die abwärtsgerichtete Strahlungskomponente in allen Fällen durch den Wolkeneinfluss reduziert. Im Gegensatz zu den wolkenfreien Modellrechnungen sollten die Modellrechnungen unter Einfluss einer Stratuswolke hoher optischer Dicke die untere Grenze für die Messwerte darstellen. Der überwiegende Teil der Messungen liegt jedoch oberhalb dieser Grenze was auf wolken-optische Dicken < 25 hinweist. Die vereinzelt Situationen in denen die Messwerte unterhalb der Modellwerte liegen, sind entsprechend auf wolken-optische Dicken > 25 zurückzuführen. Die Annahme individueller wolken-optischer Dicken im Modell für die einzelnen Bewölkungsfälle wäre jedoch mit großem Aufwand verbunden und nicht sinnvoll gewesen.

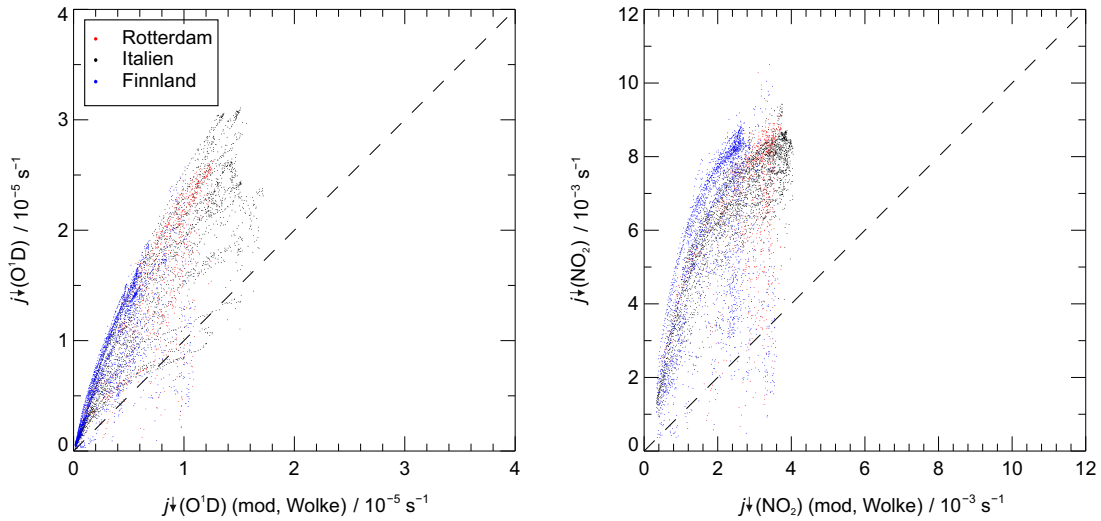


Abbildung 3.13.: Korrelationsplots des abwärtsgerichteten Anteils der Photolysefrequenzen $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$ von Modellberechnungen (bewölkt, $A_{470\text{ nm}} = 0.03$, $\text{AOD}_{550\text{ nm}} = 0.2$, $\text{SZA} < 80^\circ$) und Messungen für die PEGASOS-Kampagne 2012/13.

In Abbildung 3.14 ist das Verhältnis von aufwärts- zu abwärtsgerichtetem Anteil der Photolysefrequenzen $j(\text{O}^1\text{D})$, $j(\text{NO}_2)$ und $j(\text{NO}_3)_r$ in Abhängigkeit von der Höhe für Messungen und Modellrechnungen dargestellt. Es wurden sowohl Modellrechnungen für wolkenlose Bedingungen als auch für Stratusbewölkung betrachtet. Für den Vergleich blieben Fluglagen mit Beträgen von Roll- oder Nickwinkeln $> 5^\circ$ wiederum unberücksichtigt. So sind Start- und Ladevorgänge nicht dargestellt. Der Höhenverlauf der modellierten Verhältnisse folgt den in Abbildung 3.8 dargestellten Profilen. Das Verhältnis beider Komponenten für Modellrechnungen von $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$ ist zudem über den gesamten Höhenbereich hinweg nahezu unabhängig von der Bewölkungssituation. Ein deutlicher Unterschied ergibt sich jedoch für $j(\text{NO}_3)_r$ mit einer größeren Streuung des Verhältnisses unter wolkenlosen im Vergleich zu bewölkten Bedingungen. Grund hierfür ist der größere Anteil direkter Strahlung im relevanten Wellenlängenbereich dieser Photolysefrequenz. Die Streuung ist besonders in niedrigen Höhen ausgeprägt, da der Einfluss der Bodenalbedo auf die direkte Komponente der aktinischen Flussdichte am

Erdboden eine deutliche Abhängigkeit vom Sonnenzenitwinkel aufweist (siehe Gleichung 1.16). Unter dem Stratus ist kein direkter Strahlungsanteil mehr vorhanden und das Verhältnis unabhängig vom Sonnenzenitwinkel.

Der Höhenverlauf des Verhältnisses der Messungen weist für $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$ deutlich höhere Werte als für die Modellrechnungen auf. Die Messungen zeigen außerdem im Vergleich zum Modell für alle Photolysefrequenzen eine größere Streuung, die zum einen auf Schwankungen der realen Albedo und der aerosol-optischen Dicke zurückgeführt werden können, aber auch auf Messsituationen bei durchbrochener Bewölkung. Für $j(\text{NO}_3)_r$ zeigt sich ein Unterschied in den Verhältnissen der Finnlandkampagne zu den beiden anderen Kampagnen. Ein möglicher Grund hierfür ist eine geringere Bodenalbedo während der Finnlandkampagne. Dieser Unterschied stimmt überein mit den etwas niedrigeren MODIS Daten für Band 4 in Tabelle 3.3. Deshalb ist die Abweichung des Modellverlaufs für die Finnlandkampagne am geringsten.

Eine Extrapolation der Modellverläufe zum Erdboden führt für $j(\text{O}^1\text{D})$ zu einer Bodenalbedo von ca. 0.02 und folgt damit dem gewählten spektralen Albedoverlauf in diesem Wellenlängenbereich (siehe Kapitel 2.4.3). Extrapolation des Verhältnisses der Messungen führt zu einer Bodenalbedo von ca. 0.08 für $j(\text{O}^1\text{D})$. Die Diskrepanz der so gewonnenen Bodenalbedowerte ist für $j(\text{NO}_2)$ mit 0.02 (Modell) und 0.06 (Messung) etwas geringer, aber immer noch sehr deutlich. Für $j(\text{NO}_3)_r$ liefern die Modellwerte erwartungsgemäß eine Bodenalbedo von ca. 0.06, die Finnlanddaten eine Albedo von ca. 0.08 und die Kampagnen 2012 einen Wert von ca. 0.12. Während die im Modell gewählte wellenlängenabhängige Albedo gute Übereinstimmungen mit den MODIS Daten zeigt, zeigt ein Vergleich mit den Messungen, dass diese Werte offenbar nur eingeschränkt mit den beobachteten spektralen aktinischen Flussdichten übereinstimmen.

Die spektrale Albedo einer Oberfläche ist der Quotient aus spektraler aufwärtsgerichteter diffuser Bestrahlungsstärke und abwärtsgerichteter diffuser und direkter Bestrahlungsstärke. Ihre experimentelle Bestimmung basiert demnach auf Messungen mit Kosinusempfängern, wobei der Beitrag großer Polarwinkel klein ist. Dies ist der wesentliche Unterschied zu Messungen mit aktinischen Eingangsoptiken bei denen auch große Polarwinkel noch einen entscheidenden Beitrag liefern. Die Erdoberfläche wird im Strahlungstransfermodell als ebene, unbegrenzte Fläche mit idealem diffusen Reflexionsverhalten angenommen. Die tatsächliche Topographie und Streuung der Strahlung aus großen Polarwinkeln könnte Messungen der aktinischen Flussdichte stärker als Bestrahlungsstärkemessungen beeinflussen. Im Gegensatz zur Albedo beschreibt die Bidirektionale Reflektanzverteilungsfunktion (BRDF) die tatsächlichen Reflexionseigenschaften einer Oberfläche in Abhängigkeit von Einfallswinkel und Ausfallswinkel. Berechnungen unter Verwendung hypothetischer BRDF haben gezeigt, dass die beobachteten Abweichungen hiermit nur teilweise erklärt werden können.

Ein Vergleich mit Abbildung 3.10 zeigt, dass im Modell aerosol-optische Dicken deutlich größer als 0.2 gewählt werden müssten, um bei gleichem Aerosolprofil eine gute Übereinstimmung zwischen Modell- und Messprofil zumindest für die großen Höhen zu erzielen. Diese optischen Dicken weichen jedoch von den gemessenen Werten in den Kampagnengebieten ab und können somit nur zum Teil Ursache für die Unterschiede zwischen Modell und Messungen über alle Höhen sein. Allerdings könnten Abweichungen des lokalen Aerosolprofils mit höheren bodennahen Aerosolkonzentrationen zu einer stärkeren Streuung im unterliegenden Luftvolumen und einer größeren aufwärtsgerichteten Komponente im Vergleich zu den Modellrechnungen führen, ohne gleichzeitig die gesamte aerosol-optische Dicke deutlich zu beeinflussen.

Unsicherheiten in den Korrekturfaktoren, insbesondere Z_H^N , können nicht die Ursache

für zu hohe extrapolierte Albedowerte sein. Zwar zeigen sie eine leichte Variation mit der Höhe, wurden aber für eine konstante Höhe von 500 m verwendet. Dies kann jedoch lediglich zu maximalen Änderungen der Verhältnisse von 3% führen.

Zur Klärung der unerwartet hohen Albedowerte wären Informationen über die 4 π -Strahldichtevertielung zum Messzeitpunkt und am jeweiligen Messort hilfreich. In zukünftigen Messkampagnen könnte dies durch parallele Messungen der spektralen Strahldichtevertielung realisiert werden. Denkbar wäre der Einsatz einer scannenden Strahldichteoptik unterhalb der Kabine und auf der Topplattform, oder der Einsatz eines sogenannten „Total Sky Imagers“ für beide Hemisphären. *Tohsing et al.* [2014] beschreiben z.B. für den sichtbaren Spektralbereich ein Verfahren zur Bestimmung von spektralen Strahldichten aus Aufnahmen mit einer CCD-Wolkenkamera unter Verwendung eines Fischaugenobjektivs. Ebenso denkbar wäre der Einsatz zweier abbildender Spektrometer (*Schäfer et al.* [2013]) oder multidirektionaler Spektralradiometer (*Riechermann et al.* [2013]), die eine parallele Messung der Strahldichte aus verschiedenen Azimut- und Polarwinkel ermöglichen. Auf diese Weise könnte auch untersucht werden ob der Effekt gegebenenfalls auch Auswirkungen auf Bestrahlungsstärken und die Nettostrahlung hat. Frühere Flugzeugmessungen von Bestrahlungsstärken zeigen diesen Effekt nicht, wurden aber bisher nur selten durchgeführt (*Webb et al.* [2004], *Wendisch et al.* [2004]).

Messungen der aktinischen Flussdichte und von Photolysefrequenzen in der atmosphärischen Grenzschicht mit Filter- sowie Spektralradiometern erfolgten ebenfalls nur vereinzelt. *Vila-Guerau de Arellano et al.* [1994] konnten eine deutliche Abschwächung der aktinischen Flussdichte unterhalb von Wolken, sowie Strahlungsüberhöhung im Bereich der Wolkenobergrenze durch Messungen von Vertikalprofilen verifizieren. Strahlungsüberhöhungen von 60–100% oberhalb von Wolken und Abschwächungen der aktinischen Flussdichte im Bereich 55–65% unterhalb von Wolken ergaben auch Messungen von *Kylling et al.* [2005] im Höhenbereich bis 3 km. *Junkermann* [1994] bestätigte den deutlichen Einfluss hoher Werte der Bodenalbedo auf die Photolysefrequenzen auch in Höhen > 100 m über dem Erdboden. Messungen der spektralen aktinischen Flussdichte in Höhen bis ca. 3 km lieferten unter wolkenfreien Bedingungen Abweichungen zwischen Messung und Strahlungstransferrechnungen der spektralen aktinischen Flussdichte von $\pm 10\%$ (*Kylling et al.* [2005], *Thiel et al.* [2008]). Um ähnliche gute Ergebnisse unter bewölkten Bedingungen zu erzielen, sind detaillierte Informationen über die verschiedenen Wolkenparameter erforderlich, wobei sich auch hier noch deutliche Abweichungen zwischen Modell und Messungen innerhalb der Wolke ergeben können (*Früh et al.* [2000]).

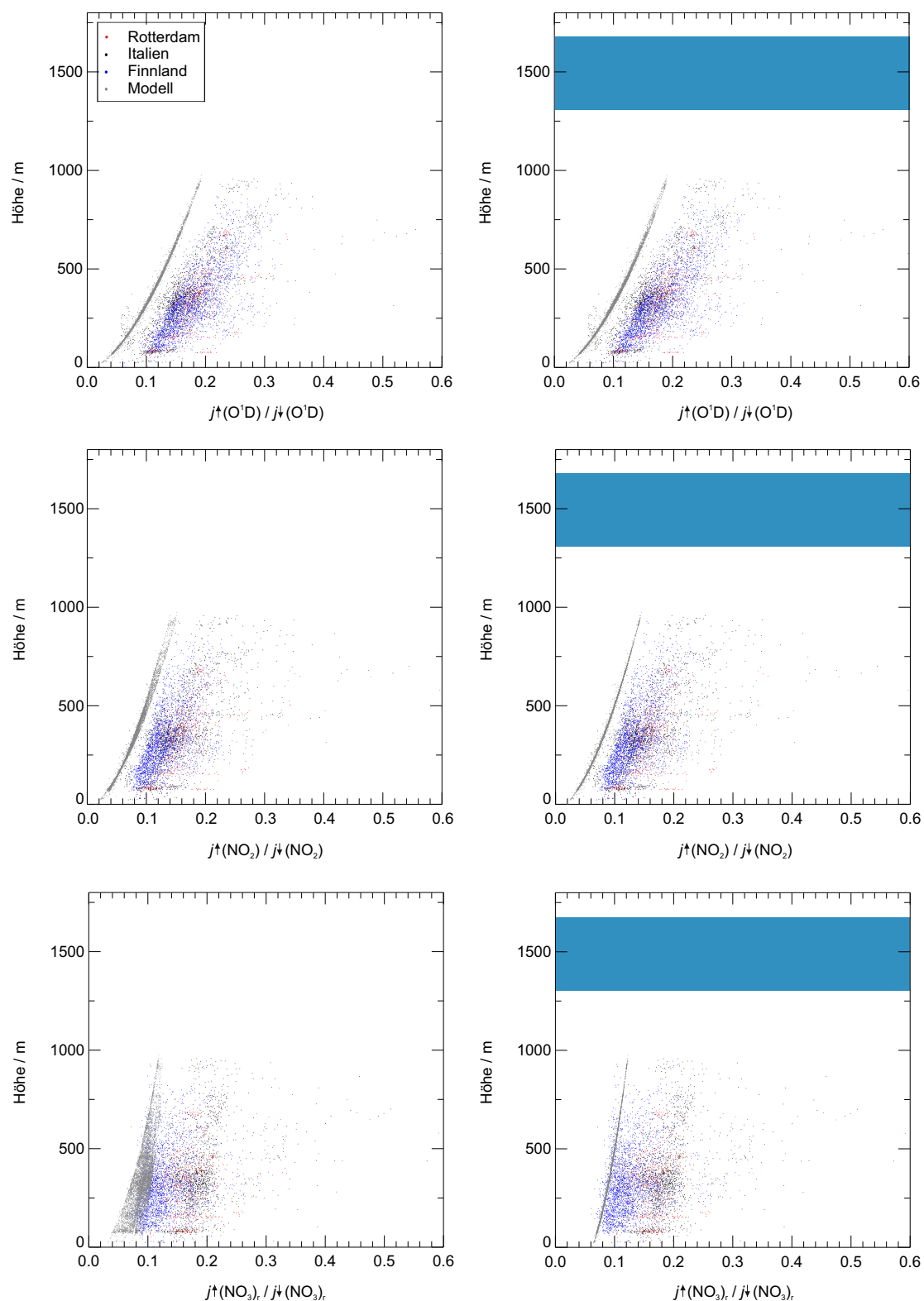


Abbildung 3.14.: Höhenprofile des Verhältnisses von aufwärts- zu abwärtsgerichtetem Anteil von $j(O^1D)$, $j(NO_2)$ und $j(NO_3)_r$ für die PEGASOS-Kampagne 2012/13, sowie Modellrechnungen ($A_{470\text{ nm}} = 0.03$, $AOD_{550\text{ nm}} = 0.2$) unter wolkenfreien (links) und bewölkten (rechts) Bedingungen.

3.6. Evaluierung der Photolysefrequenzen eines regionalen Chemietransportmodells

Die im EURAD-IM Modell für die PEGASOS Südkampagne berechneten Photolysefrequenzen $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$ wurden mit den durch die Zeppelinmessungen bestimmten Photolysefrequenzen verglichen. Die horizontale Auflösung der Modelldaten beträgt 1000 m. 11 der insgesamt 23 Höhenlevel des Modells erstrecken sich über die untersten 1000 m. Für den Vergleich lagen die Modellwerte mit einer Zeitauflösung von 3 s vor und waren entlang der Flugrouten interpoliert. Die Berechnung der Photolysefrequenzen aus den Zeppelinmessungen erfolgte für den Modellvergleich unter Verwendung der im EURAD-IM Modell genutzten temperaturabhängigen molekularen Parameter, um den Einfluss einer unterschiedlichen Wahl der molekularen Daten auf die Ergebnisse auszuschließen. Als Strahlungstransfermodell wird in EURAD das Modell FTUV (fast Tropospheric Ultraviolet and Visible Model, *Madronich* [1987], *Tie et al.* [2003]) verwendet. Im Gegensatz zum TUV Modell ist FTUV von 140 auf 17 spektrale Bänder im Wellenlängenbereich 121–750 nm reduziert. Untersuchungen in *Tie et al.* [2003] zeigen, dass die dadurch verursachten Unterschiede zwischen den Modellen für die Photolysefrequenzen bei maximal 5% liegen.

Messungen und Modellwerte von $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$ für den Flug vom 29.06.2012 sind beispielhaft in Abbildung 3.15 dargestellt.

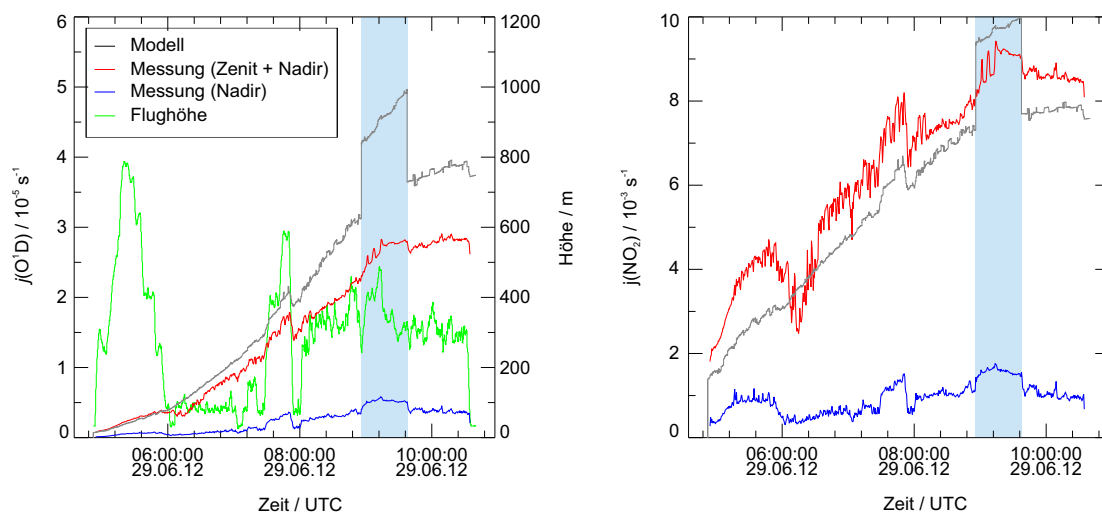


Abbildung 3.15.: Messungen und Modellrechnungen von $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$ für den Messflug vom 29.06.2012. Die Flugpassage über der Adria ist blau gekennzeichnet.

Das Flugmuster dieses Tages bestand aus Höhenprofilen über Land, gefolgt von einem Transekt über die Adria bevor der Flug zurück nach Ozzano führte. Abgesehen von einer kurzen Episode zeigen die Daten eine leichte Überschätzung von $j(\text{O}^1\text{D})$ und eine leichte Unterschätzung von $j(\text{NO}_2)$ durch das Modell. Für den Zeitraum 9:00–9:40 UTC weist das Modell deutlich überhöhte Werte auf, die für $j(\text{O}^1\text{D})$ weit über den maximal möglichen Werten dieses Tages unter wolkenfreien Bedingungen liegen. Zu diesem Zeitraum befand sich der Zeppelin über der Adria. In Abbildung 2.28 ist erkennbar, dass die Wasseralbedo im Wellenlängenbereich $\lambda \leq 400$ nm etwas größere Werte als eine mittlere Albedo für Landoberflächen aufweist. In Übereinstimmung damit ist über Wasser

ein leichter Anstieg der aufwärtsgerichteten Komponente (Nadirmessung) beider Photolysefrequenzen erkennbar. Grund für die bis zu 30% überhöhten Modellwerte ist die in FTUV genutzte Wasseralbedo, die im UV-Bereich ca. 0.3 beträgt und deutlich über den Literaturempfehlungen von ca. 0.03 liegt. Die Abweichung zwischen den Messungen und den durch die Albedo überhöhten Modellwerten ist für $j(\text{NO}_2)$ geringer, da die Modellwerte die Messungen über den gesamten Flug unterschätzten.

In Abbildung 3.16 sind die Korrelationen von $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$ zwischen Modell und Messung für die gesamte Südkampagne 2012 dargestellt. Es zeigt sich, dass das Modell $j(\text{O}^1\text{D})$ mit wenigen Ausnahmen generell überschätzt, im Mittel um ca. 30%. $j(\text{NO}_2)$ wird vom Modell hingegen unterschätzt (um ca. 15%). Die Korrelation für $j(\text{O}^1\text{D})$ ist von der gewählten Ozonsäule im Modell beeinflusst, die konstant bei einem für mittlere Breiten vergleichsweise niedrigen Wert von 265 DU angesetzt ist. Die Ozonsäule während der Südkampagne variierte im Bereich 290–360 DU (TEMIS)¹, sodass sich für $j(\text{O}^1\text{D})$ deutlich höhere Werte im Vergleich zu den Modellwerten ergeben. Eine mögliche Ursache für die Abweichungen zwischen Modell und Messungen für $j(\text{NO}_2)$ kann ein zu starker Wolkeneinfluss im Modell sein, sodass hier niedrigere Werte im Vergleich zu den Messungen erreicht werden. Der Wolkeneinfluss auf die spektrale aktinische Flussdichte ist leicht wellenlängenabhängig und für $j(\text{NO}_2)$ etwas höher als für $j(\text{O}^1\text{D})$ (Abbildung 3.11 (c)). Eine mögliche weitere Ursache für die Unterschätzung von $j(\text{NO}_2)$ im Modell kann die gewählte Albedo für Landoberflächen sein, die im Modell bei 0.05 für den UV-Bereich liegt und damit unterhalb der aus den Messungen erkennbaren Albedo (siehe Abbildung 3.14). Bei den Korrelationen wurden Flugzeiten über dem Meer nicht berücksichtigt.

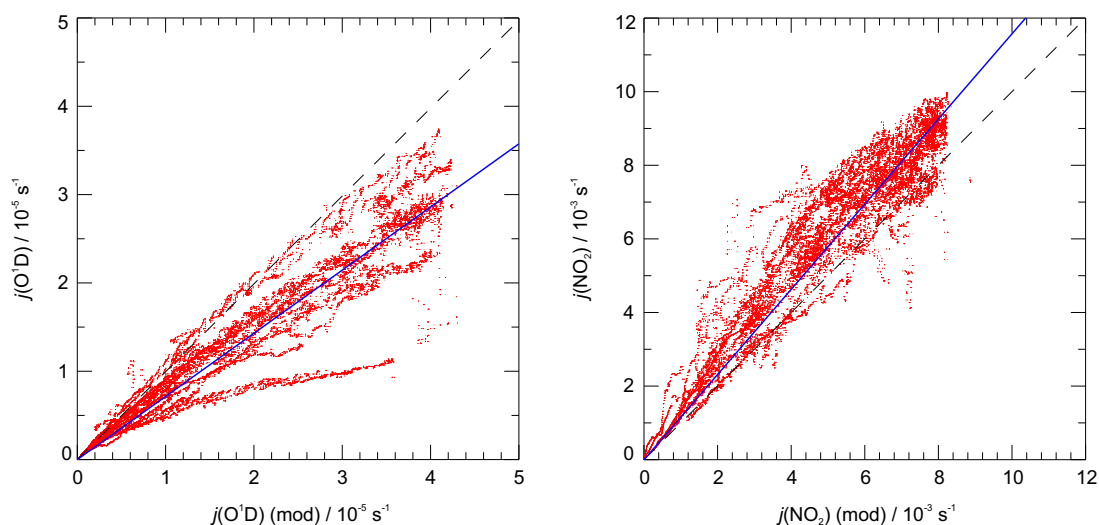


Abbildung 3.16.: Korrelationsplots für $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$ von Modellrechnungen und Messungen für die Südkampagne 2012. Die blaue Linie verdeutlicht die mittlere Über- bzw. Unterschätzung des Modells.

Im EURAD-IM Modell wurde auf Basis dieses Vergleichs die Wasseralbedo nach *Bowker et al.* [1985] (siehe Abbildung 2.28) als neue Standardwasseralbedo implementiert. Für die Ozonsäule ist die Verwendung prognostizierter oder gemessener Werte geplant.

¹Tropospheric Emission Monitoring Internet Service, <http://www.temis.nl/protocols/03global.html>

4. HALO Messungen

Im Rahmen der Kampagne NARVAL wurden Messungen der spektralen aktinischen Flussdichte auf dem Forschungsflugzeug HALO durchgeführt. Begleitet wurden die Messungen unter anderem durch Messungen der spektralen Strahldichte aus Nadirrichtung durch das Leipziger Institut für Meteorologie (LIM). Das folgende Kapitel gibt einen Überblick über die Messkampagne, die Instrumentierung sowie die Messdaten der aktinischen Flussdichte und daraus berechnete Photolysefrequenzen. Darüber hinaus wird die Berechnung der aktinischen Flussdichte durch Strahlungstransportrechnungen, sowie ein Vergleich mit Photolysefrequenzen eines globalen Chemietransportmodells vorgestellt.

4.1. Das Forschungsflugzeug HALO als Messplattform

Das Forschungsflugzeug HALO des DLR ermöglicht Messungen in der Troposphäre und der unteren Stratosphäre (maximale Flughöhe 15.5 km) über große Reichweiten (bis zu 12500 km) und mit großer Nutzlast (maximal 2800 kg) (*Ziereis und Glässler [2006]*). Diese Eigenschaften machen HALO zu einer idealen Messplattform für Messungen in der UTLS.

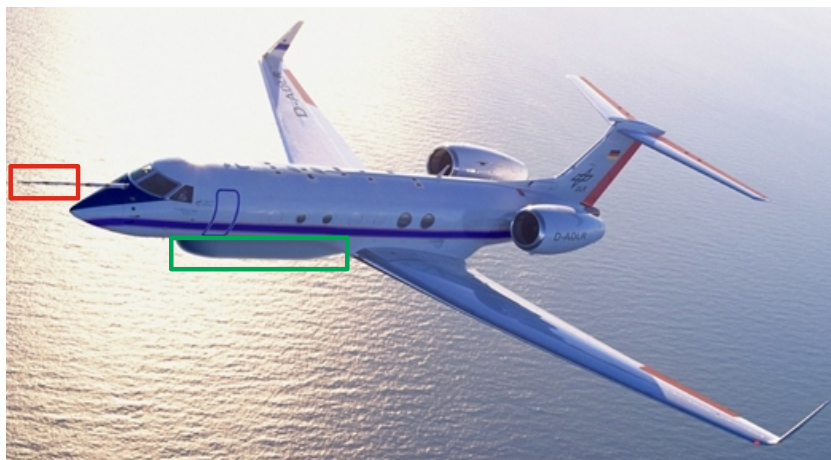


Abbildung 4.1.: Das Forschungsflugzeug HALO mit Bellypod (grün umrandet) und Nasenmast zur Erfassung von Avionikdaten und meteorologischer Parameter (rot umrandet). (*DLR [2014b]*)

HALO basiert auf einer modifizierten zweistrahligen Business Maschine vom Typ Gulfstream G550 der Firma Gulfstream Aerospace Cooperation (Abbildung 4.1). Einen Teil der Modifikationen bilden Öffnungen (Apertures) in der Flugzeughülle, an denen Instrumente und Lufteinlässe befestigt werden können. Die 29 Apertures befinden sich sowohl an der Ober- als auch an der Unterseite des Flugzeugs. Darüber hinaus verfügt HALO über sechs größere Instrumentenöffnungen mit einem Durchmesser von 515 mm (Viewports). Zusätzlich können Instrumente im Bellypod unterhalb des Flugzeugrumpfes installiert werden, der optional montiert werden kann und Teil der NARVAL-Konfiguration

war. Für wissenschaftliche Instrumente steht insgesamt eine Fläche von 20–30 m² zur Verfügung. Die Instrumentierung der NARVAL Kampagne erlaubte es neben den beiden Piloten und einem Techniker, fünf Wissenschaftler gleichzeitig während der Flüge an Bord einzusetzen.

Die technischen Daten von HALO sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Das Flugzeug ist in Oberpfaffenhofen stationiert.

Tabelle 4.1.: Technische Daten zum Forschungsflugzeug HALO (*DLR* [2014a]).

Abmessungen Flugzeug	
Länge	29.4 m
Höhe	7.9 m
Flügelspannweite	28.5 m
Anzahl Instrumentenöffnungen	23 (12 oben, 11 unten)
Anzahl ViewPorts	6 (2 oben, 2 unten, 2 seitlich)
Abmessungen Kabine	
Länge	15.3 m
Höhe	1.88 m
Breite	2.24 m
Volumen	47.3 m ³
Abmessungen bellypod	
Länge	7 m
Höhe	0.9 m
Breite	1.2 m
Flugeigenschaften	
maximale Flughöhe	15500 m
maximale Geschwindigkeit	Mach 0.885
Reichweite bei Mach 0.8	12500 km
maximale Nutzlast	2800 kg
elektrische Leistung für wissenschaftliche Instrumente	55 kW

Instrumentierung während NARVAL

Im Unterschied zur Instrumentierung des Zeppelins, bei der verschiedene Instrumentenpakete zum Einsatz kamen, war für die NARVAL Kampagne eine permanente Instrumentierung zertifiziert. Diese umfasste Fernerkundungsgeräte zur Untersuchung von Wolken und Niederschlag, Dropsonden, sowie Spektralradiometer zur Messung solarer Strahlungsgrößen.

Avionikdaten und meteorologische Parameter wurden von der autonom laufenden Basis Sensorik BAHAMAS (BASic HALO Measurement And Sensor system) mit einer Frequenz von 1 Hz gemessen. BAHAMAS ist eine Entwicklung der Sensorgruppe des DLR und besteht aus den drei Hauptkomponenten: Datenerfassungsrack in der Kabine, In-

strumentenbox im Nasenbereich und instrumentiertem Nasenmast. Darüber hinaus wird von BAHAMAS die Nutzerinfrastruktur in der Kabine (GPS, Timeserver, Videoserver und Netzwerk) bereitgestellt.

Zur wissenschaftlichen Instrumentierung gehörten das Wasserdampf DIAL (Differential Absorption Lidar) WALES (Water vapour Lidar Experiment in Space), das HALO microwave package (HAMP), bestehend aus einem Wolkenradar und Mikrowellenradiometern, das HALO miniDOAS (miniature Differential Optical Absorption Spectroscopy), das Dropsondenrack und die Spektralradiometer (HALO-SR).

Bei WALES handelt es sich um ein 4-Wellenlängen DIAL zur Bestimmung des atmosphärischen Aerosolgehalts und des Wasserdampfmischungsverhältnisses (*Wirth et al.* [2009]).

HAMP (*Mech et al.* [2014]) besteht aus zwei in Nadirrichtung ausgerichteten Geräten: einem 35.5 GHz Wolkenradar (MIRA-36), zur Erfassung von Hydrometeoren und fünf passiven Mikrowellenradiometern mit 26 Frequenzkanälen (22–183 GHz) zur Bestimmung des Flüssigwasser-, Eis- und Wasserdampfgehalts, sowie des Temperaturprofils.

Das Dropsondenrack (*Hock und Franklin* [1999]) war im Gepäckraum von HALO installiert. Nach Rücksprache mit der ATC (*engl.*: air traffic control) konnten während der Flüge Dropsonden zur Messung der relativen Feuchte, der Temperatur, der Windgeschwindigkeit, der Windrichtung und des Drucks abgeworfen werden.

Das HALO miniDOAS ist ein optisches Spektrometer mit sechs Kanälen für die zweidimensionale Detektion von Spurengasen welche im UV-, VIS- und IR-Bereich absorbieren. Die Messungen werden dabei als Nadir- und Limbscans mit je drei Teleskopen durchgeführt. Das Instrument war im hinteren Rumpfteil des Flugzeugs montiert.

Die Mikrowellenradiometer, die Radarantenne und das LIDAR-Fenster befanden sich im HALO-Bellypod.

Eine genauere Beschreibung von HALO-SR, welches neben Spektralradiometern zur Messungen der aktinischen Flussdichte ebenfalls Spektralradiometer zur Messung der spektralen Strahldichte beinhaltet, wird im folgenden Abschnitt gegeben.

4.2. HALO-SR während NARVAL

Die Spektralradiometer zur Messung spektraler aktinischer Flussdichten mit einer zeitlichen Auflösung von 2s waren Teil des oben genannten Experiments HALO-SR. Sie befanden sich als Einschub in einem Rack im hinteren Teil des Flugzeugs. Dieses Rack beinhaltete zusätzlich einen Einschub für die Spektralradiometer zur Messung der spektralen Strahldichte.

Die Messungen der Strahldichte wurden vom LIM durchgeführt und erfolgten mittels zweier Spektralradiometer mit festem optischen Gitter (Photodiodenzeilen, Carl Zeiss) im Wellenlängenbereich 350–2200 nm. Die spektrale Auflösung lag bei 2–3 nm FWHM im Wellenlängenbereich 350–1000 nm und bei 9–16 nm FWHM im NIR-Bereich (1000–2000 nm). Die Zeitauflösung der Messungen betrug 1 s. Ein sich gabelnder Lichtwellenleiter führte von der in Nadirrichtung ausgerichteten Eingangsoptik mit einem Gesamtblickfeld (*engl.*: field of view, FOV) von ca. 2.1° zu den beiden Spektralradiometern. In einer Flughöhe von 14 km entspricht dieses FOV auf der Erdoberfläche einem Kreis mit Durchmesser von 500 m.

Die aktinischen Einlässe und der Strahldichte einlass waren an Instrumentenplatten aus Aluminium befestigt. Die Instrumentenplatten sind so gefertigt, dass die Optiken im eingebauten Zustand um 3.5° gegenüber der Flugzeuglängsachse geneigt sind um den typischen Nickwinkel bei normaler Fluglage zu kompensieren (Abbildung 4.2). Außerhalb

des Flugbetriebs können an der Instrumentenplatte über dem aktinischen Einlass Kalibrierlampen montiert werden. Die Kalibration der Strahldichtemessungen erfolgte mit einer Ulbrichtkugel, die im Hangar vor den Strahldichteinlass gehalten wurde. *Fricke et al.* [2014] geben die Unsicherheit der Strahldichtemessungen mit 8% an.

Zum Anschluss eines Lichtwellenleiters befindet sich an der Unterseite der Instrumentenplatte ein druckdichter Flansch mit SMA-Adapter. Vakuumdichte SMA-Durchführungen wurden genutzt, um druckdichte Verbindungen zwischen den optischen Einlässen unterhalb des Frachtraums und dem Rack in der Kabine herstellen zu können. Der Druckausgleich im Inneren der aktinischen Einlässe erfolgte über eine Trockenpatrone.

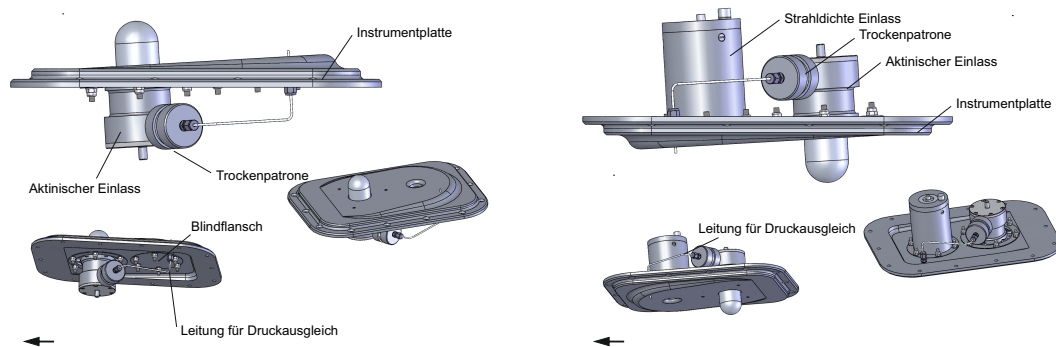


Abbildung 4.2.: Links: Instrumentenplatte HALO-SR (oben) mit aktinischer Eingangsoptik und Blindflansch. Rechts: Instrumentenplatte HALO-SR (unten) mit aktinischer Eingangsoptik und Strahldichteoptik. Die Pfeile geben die Flugrichtung an. (adaptiert von *Dahmen* [2009])

Abbildung 4.3 zeigt die Position der beiden aktinischen Einlässe und des Strahldichteinlasses an HALO.

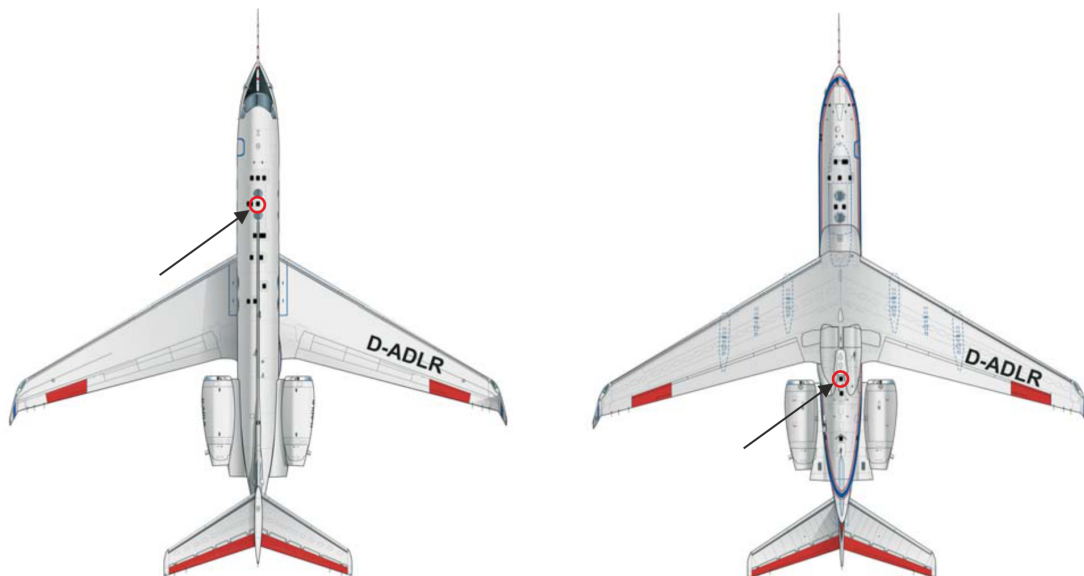


Abbildung 4.3.: Position des aktinischen Einlasses (rot eingekreist) an der Oberseite (links) und des aktinischen Einlasses und des Strahldichteinlasses (rot eingekreist, rechts) von HALO. (adaptiert von *DLR* [2012])

HALO dient mit seinem Radius von 1.2 m als zusätzlicher Schattenring für die Messungen der aktinischen Flussdichte. Wie in Kapitel 2.3.5 beschrieben, ergibt sich dadurch je nach Blickrichtung eine Begrenzung des Sichtfeldes auf Einfallswinkel zwischen 90° und 103° . Auf die Messungen wurden die Korrekturfaktoren Z_H^Z und Z_H^N angewendet, um die Messungen mit beiden Optiken für das Übersprechen für Strahlung aus der jeweils anderen Hemisphäre, sowie den Einfluss an der Flugzeugoberfläche reflektierter Strahlung zu korrigieren (Kapitel 2.4).

4.3. NARVAL Kampagne

Die Messungen im Rahmen der NARVAL Kampagne an Bord von HALO sind Teil des DFG-Schwerpunktprogrammes (SPP 1294) „Atmosphären- und Erdsystemforschung mit dem Forschungsflugzeug HALO“. Die Schwerpunkte der Forschung dieses Programms umfassen in verschiedenen Missionen u.a. die Untersuchung von Wolken und Niederschlag, Photochemie der freien Troposphäre und Tropopausenregion, aber auch geophysikalischer und geodynamischer Prozesse.

Die wissenschaftlichen Ziele der NARVAL Kampagne bestanden zum einen in der Validierung konvektiver mesoskaliger Niederschläge im Bereich des Nordatlantiks, die sowohl in der Analyse von Satellitendaten, als auch von Wettervorhersagemodellen häufig nicht korrekt erfasst werden (*Klepp et al.* [2003]). Zum anderen war die Kampagne auf Untersuchungen von Cumulusbewölkung im tropischen Bereich des Atlantiks ausgerichtet. Obwohl die Messungen der spektralen aktinischen Flussdichte nicht direkt zu den Hauptzielen der Kampagne beitragen, ergab sich hier die Möglichkeit die im Rahmen der zukünftigen OMO-Kampagne vorgesehene Gerätekombination einzusetzen.

Die Messungen im Rahmen von NARVAL unterteilten sich in zwei Kampagnen mit einer Gesamtflugzeit von 110 h. Die ersten Messungen wurden im Dezember 2013 zwischen der Iberischen Halbinsel und der Karibik mit Stationierung des Flugzeugs auf Barbados durchgeführt. Eine zweite Kampagne im Januar 2014 führte nach Island und Grönland. Bei 12 der insgesamt 15 Flüge war das Flugmuster so gewählt, dass HALO von den Satelliten CloudSat, CALIPSO (Cloud-Aerosol Lidar and Infrared Pathfinder Satellite Observations) oder MODIS überflogen wurde. Zusätzlich zu den permanenten Messungen der Instrumente an Bord wurden über die gesamte Kampagne 123 Dropsonden abgeworfen. In Abbildung 4.4 ist die Gesamtflugstrecke von HALO im Rahmen der NARVAL Kampagne dargestellt.

Die Flugplanung erfolgte nach Analyse der synoptischen Situation in Rücksprache mit ATC, wobei die Flughöhen typischerweise im Bereich von ca. 8 bis ca. 14 km lagen.

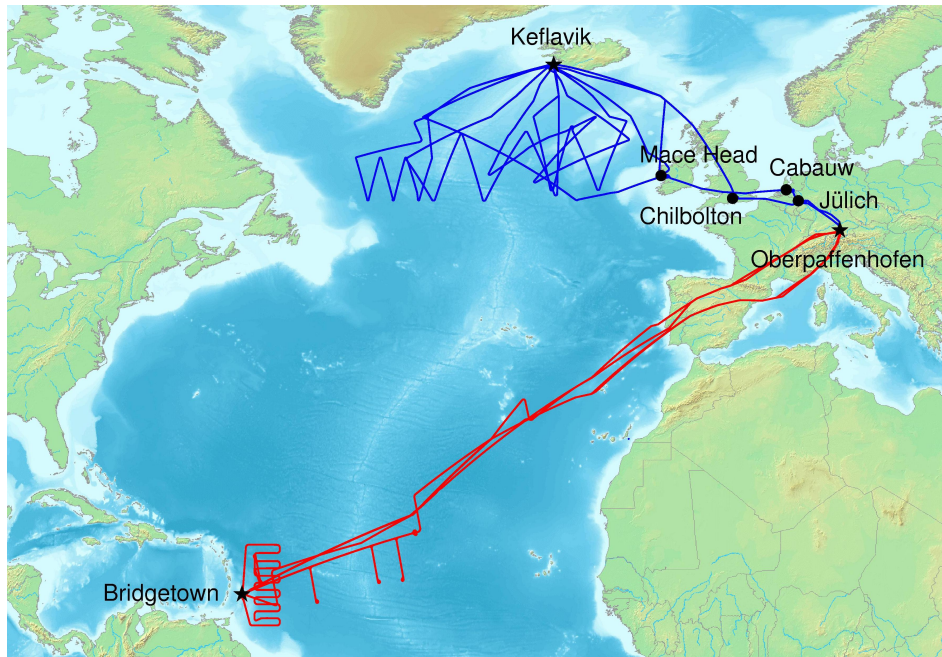


Abbildung 4.4.: Gesamtflugstrecke der NARVAL Kampagne (rot: Südkampagne, blau: Nordkampagne) (dargestellt mit GPSvisualizer.com).

4.3.1. Südkampagne

Im Dezember 2013 erfolgte der Transfer des Flugzeugs von Oberpfaffenhofen nach Barbados mit Stationierung am Grantley Adams International Airport ($13^{\circ}4'N$, $59^{\circ}29'W$) ca. 13 km von der Hauptstadt Bridgetown entfernt. Vom 11. bis 15. Dezember wurden vier Lokalflüge ausgehend von Barbados über Bereiche des Atlantiks durchgeführt. Es folgten drei weitere Messflüge von Barbados nach Oberpfaffenhofen bzw. von Oberpfaffenhofen nach Barbados.

Tabelle 4.2.: Flüge der NARVAL Süd Kampagne 2013.

Flugnr.	Datum	Flugzeit (UTC)	Flugbeschreibung
F1	10. Dez	10:13-20:41	Oberpfaffenhofen - Barbados
F2	11. Dez	14:28-21:58	Barbados
F3	12. Dez	13:49-20:20	Barbados
F4	14. Dez	13:35-20:21	Barbados
F5	15. Dez	15:15-21:45	Barbados
F6	16. Dez	13:10-22:59	Barbados - Oberpfaffenhofen
F7	19. Dez	10:06-19:56	Oberpfaffenhofen - Barbados
F8	20. Dez	16:30-02:32	Barbados - Oberpfaffenhofen

Die Stationierung von HALO auf Barbados und Flüge östlich der Insel boten den Vorteil, bodengebundene Messungen des Barbados Cloud Observatory (BCO) (*Nuijens et al.* [2014]) als Unterstützung der flugzeuggebundenen Messungen nutzen zu können.

Die Messstation liegt am Deebles Point an Barbados Ostküste und ist den östlichen Winden direkt ausgesetzt. Die synoptischen Bedingungen im Kampagnenzeitraum waren von Konvektion im Bereich der Nord-Ostküste Südamerikas mit resultierender Cirrusbewölkung im Bereich von Barbados gekennzeichnet. Eine Übersicht der Flüge der Südkampagne findet sich in Tabelle 4.2.

4.3.2. Nordkampagne

Im Januar 2014 wurde HALO von Oberpfaffenhofen nach Keflavik (Island) transferiert. In der Zeit vom 9. bis 21. Januar fanden insgesamt fünf Flüge im Bereich des Nordatlantiks statt. HALO war in diesem Zeitraum am internationalen Flughafen Keflavik ($63^{\circ}59'N$, $22^{\circ}36'W$) ca. 50 km südwestlich der Hauptstadt Reykjavik stationiert. Auf dem Transfer von und nach Oberpfaffenhofen passierte das Flugzeug die Bodenmessstationen Jülich (D), Cabauw (NL), Chilbolton (UK) und Mace Head (IRL).

Tabelle 4.3 gibt eine Übersicht über die Flüge der Nordkampagne.

Tabelle 4.3.: Flüge der NARVAL Nordkampagne 2014.

Flugnr.	Datum	Flugzeit (UTC)	Flugbeschreibung
F9	07. Jan	12:07-17:49	Oberpfaffenhofen - Keflavik
F10	09. Jan	08:14-17:20	Keflavik
F11	12. Jan	08:32-15:10	Keflavik
F12	18. Jan	08:55-14:49	Keflavik
F13	20. Jan	10:15-18:45	Keflavik
F14	21. Jan	10:52-17:00	Keflavik
F15	22. Jan	10:02-14:25	Keflavik - Oberpfaffenhofen

Über den Kampagnenzeitraum konnten die Wolken- und Niederschlagsfelder verschiedener Zyklone unterschiedlicher Intensität und unterschiedlichen Alters im Bereich des Nordatlantiks untersucht werden. Dabei zeichnete sich insbesondere die synoptische Situation im Zeitraum vom 9. bis 18.1.2014 durch starke Konvektion, aufgrund eines ausgeprägten Zyklons, aus. Während 90% der Flugzeit der Nordkampagne wurden Wolken detektiert, wobei Cumulusbewölkung dominierte.

4.4. Aktinische Strahlung in der UTLS Region

Messungen der spektralen aktinischen Flussdichte auf HALO ermöglichen neben der Untersuchung ihrer zeitlichen und räumlichen Variation in der UTLS insbesondere eine Betrachtung des Einflusses von an überflogenen Wolken reflektierter Strahlung auf die Photolysefrequenzen. Informationen über die mikro- und makrophysikalischen Wolkenparameter sind notwendig, um die Wolken im Strahlungstransfermodell geeignet zu beschreiben und die Messungen mit Modellrechnungen vergleichen zu können.

Messungen von $j(O^1D)$ und $j(NO_2)$ auf dem ersten Flug der Südkampagne von Oberpfaffenhofen nach Barbados sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Die Flughöhe lag im Bereich von 13 km und die Flugdauer betrug ca. 10.5 h. Um 15.07 UTC erfolgte ein Unterflug

des Satelliten CloudSat über dem Atlantischen Ozean. Um diesen Unterflug zu realisieren wurde von der ursprünglichen Flugstrecke Richtung Norden abgewichen, was sich im Anstieg des Sonnenzenitwinkels zu diesem Zeitpunkt und somit deutlich in den Werten von $j(\text{O}^1\text{D})$ zeigt. Der Flug war nahezu wolkenfrei mit etwas Cirrusbewölkung im Bereich des Ostatlantiks vor der Küste Portugals. Dies ist für $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$ in einem stärkeren aufwärtsgerichteten Strahlungsanteil zwischen 13 UTC und 14.30 UTC erkennbar. Die Wolkenobergrenzen lagen bei ca. 12 km und damit unterhalb der Flughöhe. Aufgrund der Flughöhe und der resultierenden Streuung im unterliegenden Luftvolumen ist der Anteil der aufwärtsgerichteten Komponente beider Photolysefrequenzen an den Gesamtwerten bei den Messungen mit HALO im Vergleich zu den Zeppelinmessungen deutlich erhöht.

Zusätzlich ist die abwärtsgerichtete Komponente eingezeichnet bei der zur Berechnung von einer konstanten Temperatur von 298 K für die temperaturabhängigen molekularen Parameter ausgegangen wurde. Aufgrund der niedrigen realen Temperaturen (ca. 210 K), zeigen sich unter dieser Annahme insbesondere für $j(\text{O}^1\text{D})$ deutlich höhere Werte. Die Verwendung von 298 K ermöglicht es die Zeppelin- und HALO-Messungen besser vergleichen zu können und den Einfluss der Temperatur von dem der aktinischen Flussdichten zu separieren. Für chemische Anwendungen müssen die Temperaturen jedoch berücksichtigt werden.

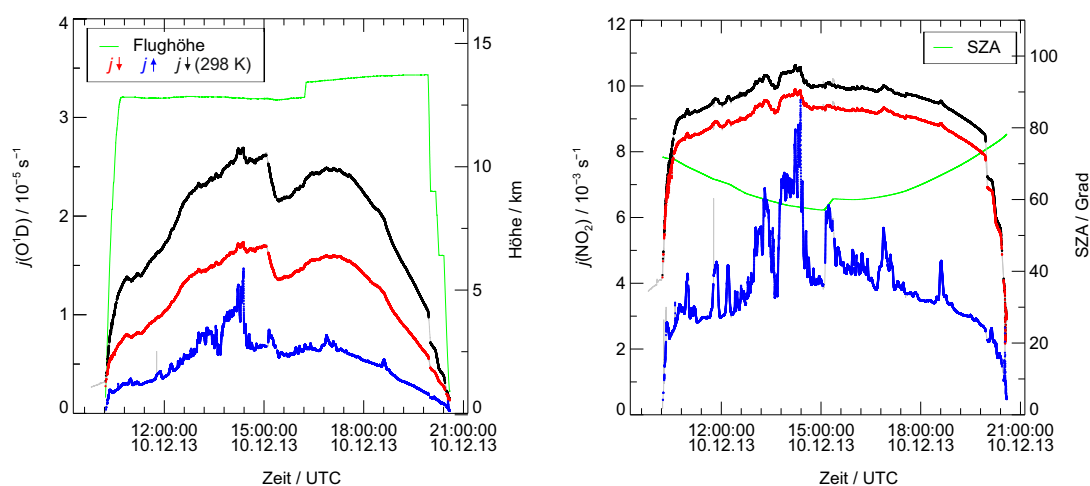


Abbildung 4.5.: Messungen von $j(\text{O}^1\text{D})$ (links) und $j(\text{NO}_2)$ (rechts) auf einem Flug von Oberpfaffenhofen nach Barbados im Dezember 2013. Dargestellt sind der aufwärts- (blau), der abwärtsgerichtete (rot, schwarz: 298 K) Anteil der Photolysefrequenzen, der Sonnenzenitwinkel und die Flughöhe. Fluglagen mit Nickwinkeln $> -1.5^\circ$ und $< 8.5^\circ$ bzw. Beträgen der Rollwinkel $> 5^\circ$ sind grau gekennzeichnet.

Abbildung 4.6 zeigt die Messungen von $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$ während des ersten wissenschaftlichen Fluges der Nordkampagne. Der Flug startete vor Sonnenaufgang und war von konvektiver Bewölkung unterhalb der Flughöhe geprägt. Der zeitliche Verlauf der Werte beider Photolysefrequenzen ist deutlich vom Flugmuster beeinflusst bei dem im Bereich des Nordatlantiks eine Art Sägezahnmuster geflogen wurde (siehe Abbildung 4.4), welches sich in den Daten des Sonnenzenitwinkels widerspiegelt. Messungen bei Beträgen der Rollwinkel $> 5^\circ$ sind gekennzeichnet. Sie treten an den Kurvenpunkten des Flugmusters auf, führen zu einer deutlichen Überhöhung der Nadirkomponente durch

den Einfluss direkter Strahlung und sind daher von der weiteren Betrachtung ausgenommen. Aufgrund des extrem niedrigen Sonnenstandes ist im Vergleich zu Abbildung 4.5 insbesondere $j(\text{O}^1\text{D})$ deutlich reduziert.

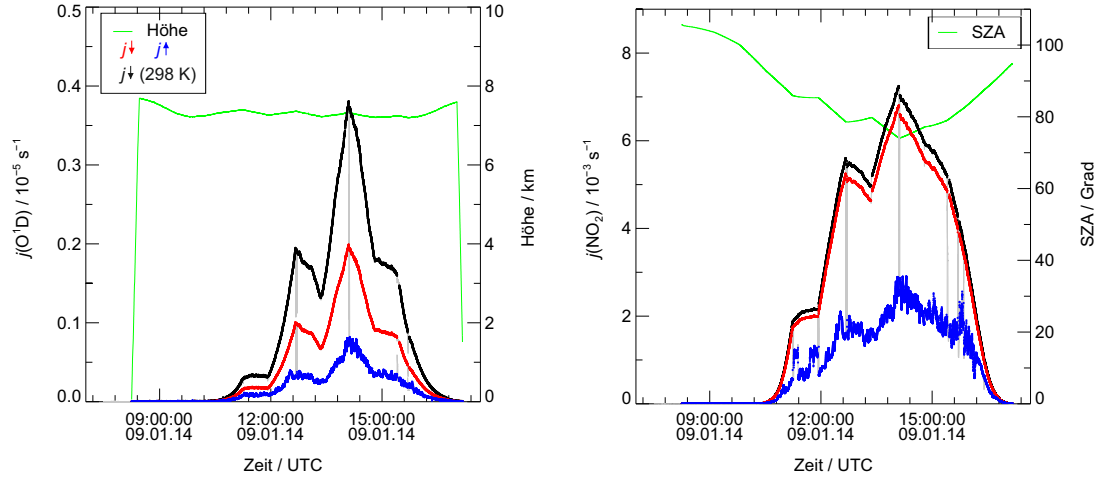


Abbildung 4.6.: Messungen von $j(\text{O}^1\text{D})$ (links) und $j(\text{NO}_2)$ (rechts) auf dem ersten wissenschaftlichen Flug der Nordkampagne. Dargestellt sind der aufwärts- (blau) und der abwärtsgerichtete (rot, schwarz: 298 K) Anteil der Photolysefrequenzen.

Eine Übersicht der Photolysefrequenzen $j(\text{O}^1\text{D})$, $j(\text{NO}_2)$ und $j(\text{NO}_3)_r$ aller Kampagnenflüge gibt Abbildung 4.7. Zur Berechnung wurden die realen Temperaturen in den Flughöhen verwendet. Ein abschwächender Einfluss von Bewölkung auf die Photolysefrequenzen ist aufgrund der hohen Flughöhen nur sehr vereinzelt erkennbar. Deutlich zeigt sich der Einfluss überflogener Bewölkung der aufgrund des stärkeren aufwärtsgerichteten Strahlungsanteils zu einer Überhöhung von bis zu 35 % für die totalen Werte von $j(\text{NO}_2)$, bzw. bis zu 50 % für $j(\text{NO}_3)_r$ führt. Für Strahlungstransferrechnungen der spektralen aktinischen Flussdichte ist in diesen Fällen eine geeignete Wolkenparametrisierung notwendig, um die aufwärtsgerichtete Komponente möglichst genau beschreiben zu können. Ein Verfahren bei dem hierfür die parallel durchgeführten Messungen der Strahldichte genutzt wurden, wird in Kapitel 4.5 dargestellt.

Trotz Berücksichtigung der realen Außentemperaturen, die die Photolysefrequenzen in großen Höhen erniedrigen, konnten insbesondere bei kürzeren Wellenlängen und gleichem Sonnenzenitwinkel deutlich höhere Werte im Vergleich zur Zeppelinkampagne beobachtet werden.

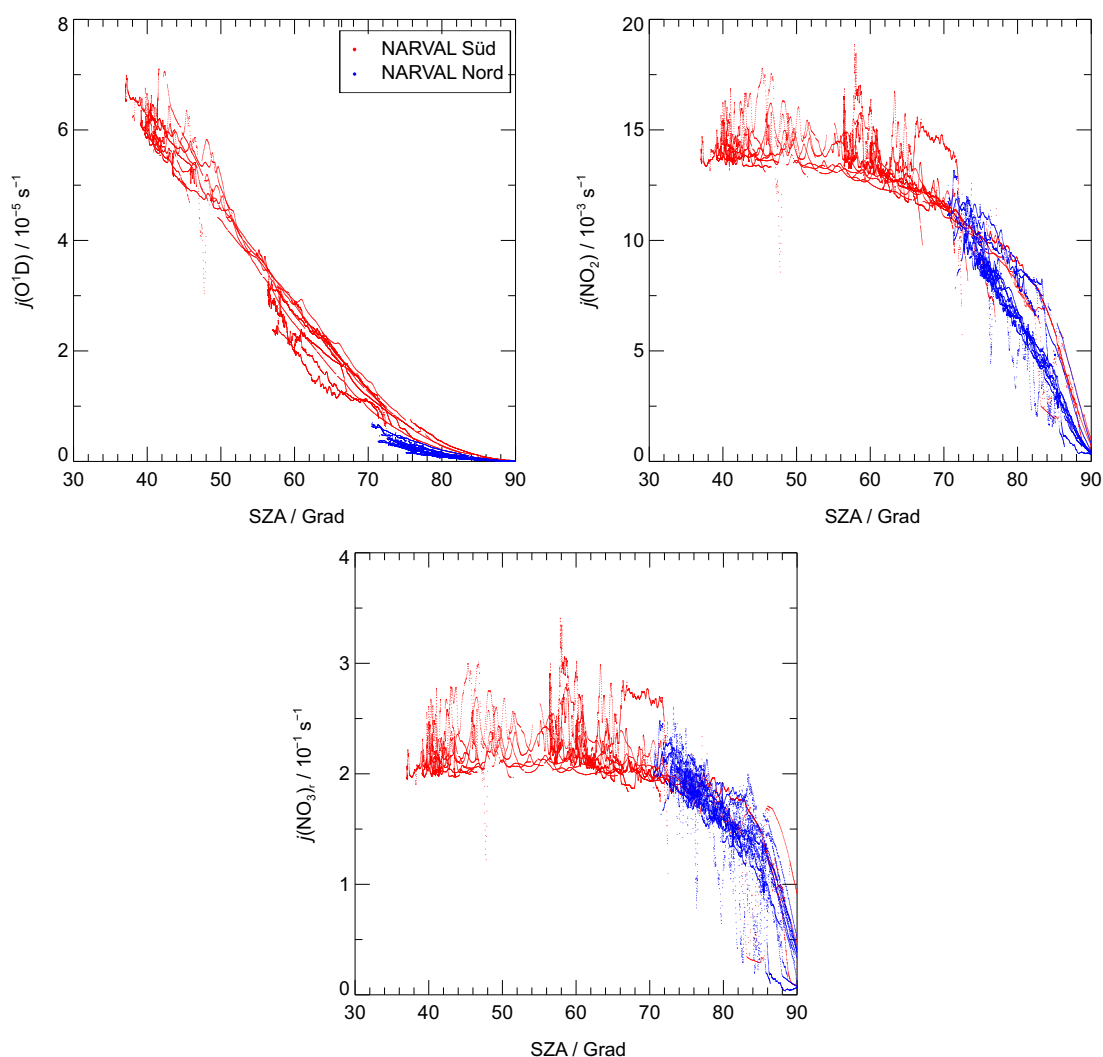


Abbildung 4.7.: Übersicht aller Kampagnendaten der Photolysefrequenzen (Zenit + Nadir) von $j(\text{O}^1\text{D})$, $j(\text{NO}_2)$ und $j(\text{NO}_3)_r$ in Abhängigkeit vom Sonnenzenitwinkel, für Flughöhen $> 5 \text{ km}$ und unter Berücksichtigung gemessener Außentemperaturen.

Um den Einfluss verschiedener atmosphärischer Parameter auf die Photolysefrequenzen im Höhenbereich bis 15 km zu untersuchen, wurden Strahlungstransferrechnungen mit `uvspec` durchgeführt. Abbildung 4.8 zeigt Höhenprofile von abwärts- und aufwärtsgerichtetem Anteil für $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$ bei verschiedenen Sonnenzenitwinkeln. Dabei wurde für eine bessere Vergleichbarkeit $T = 298 \text{ K}$ angenommen. Für beide Photolysefrequenzen ist die erwartete Zunahme des abwärts- und des aufwärtsgerichteten Anteils mit der Höhe zu erkennen. Dabei ist die Höhenabhängigkeit in den untersten 3 km am stärksten ausgeprägt, da sich hier der Großteil des atmosphärischen Aerosols befindet. Der Höhenverlauf der Photolysefrequenzen zeigt eine Abhängigkeit von der Wellenlänge. Der UV-B-Bereich wird stark vom Gesamt Ozon beeinflusst, wobei die Ozonsäule oberhalb des Flugzeugs mit zunehmender Flughöhe leicht abnimmt und so zu einer kleinen Verschiebung der UV-B-Kante zu kürzeren Wellenlängen und einem Anstieg der abwärtsgerichteten Komponente von $j(\text{O}^1\text{D})$ führt. Für die aufwärtsgerichtete Komponente

ergibt sich mit zunehmender Weglänge durch die Atmosphäre eine stärkere Absorption durch Ozon und eine leichte Abnahme in großen Höhen.

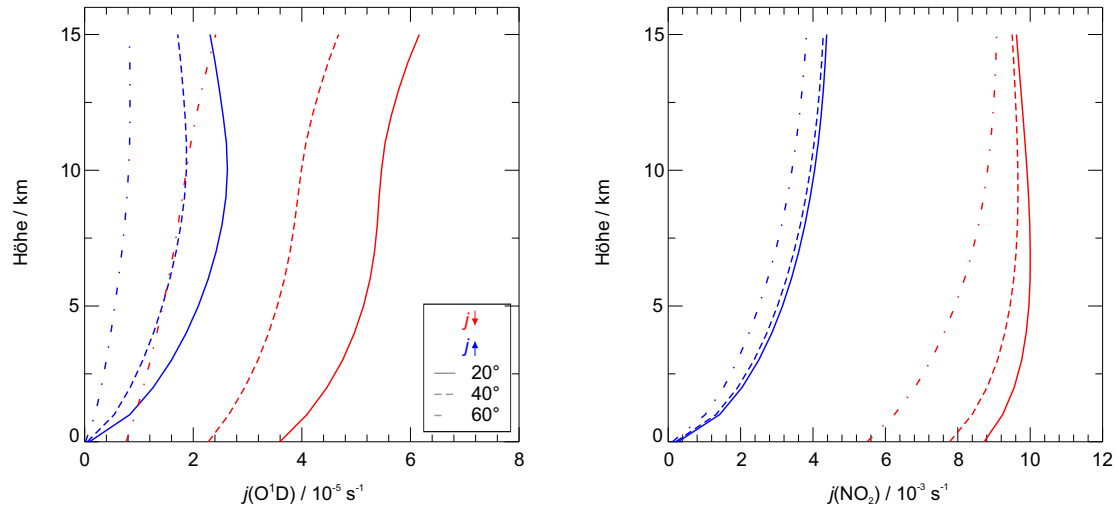


Abbildung 4.8.: Berechnete Höhenprofile der abwärts- (rot) und aufwärtsgerichteten (blau) Anteile von $j(\text{O}^1\text{D})$ (links) und $j(\text{NO}_2)$ (rechts) für die Sonnenzenitwinkel 20°, 40° und 60°. Die Modellrechnungen wurden für wolkenlose Bedingungen ($A_{470 \text{ nm}} = 0.04$, $\text{AOD}_{550 \text{ nm}} = 0.2$, $T = 298 \text{ K}$, 300 DU) durchgeführt.

Das Verhältnis von aufwärts- zu abwärtsgerichtetem Anteil in Abhängigkeit von der Bodenalbedo ($A_{470 \text{ nm}} = 0.04, 0.08$ und 0.22) ist in Abbildung 4.9 für $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$ dargestellt. Dabei weist das Verhältnis im Höhenbereich 10–15 km eine deutliche Abhängigkeit von der Wellenlänge auf. Während für $j(\text{NO}_2)$ eine Zunahme des Verhältnisses mit der Höhe aufgrund des zunehmenden aufwärtsgerichteten Strahlungsanteils durch Streuung im unterliegenden Luftvolumen zu verzeichnen ist, zeigt sich eine Zunahme für $j(\text{O}^1\text{D})$ nur bis zu einer Höhe von ca. 10 km. Stärkere Ozonabsorption der aufwärtsgerichteten Komponente und geringere Ozonabsorption der abwärtsgerichteten Komponente mit der Höhe führen zu einer Abnahme des Verhältnisses oberhalb von 10 km. Die Abhängigkeit des Verhältnisses von der Bodenalbedo nimmt mit zunehmender Höhe ab und ist aufgrund der geringeren Streuung der aufwärtsgerichteten Komponente im unterliegenden Luftvolumen für $j(\text{NO}_2)$ in der Höhe stärker ausgeprägt als für $j(\text{O}^1\text{D})$.

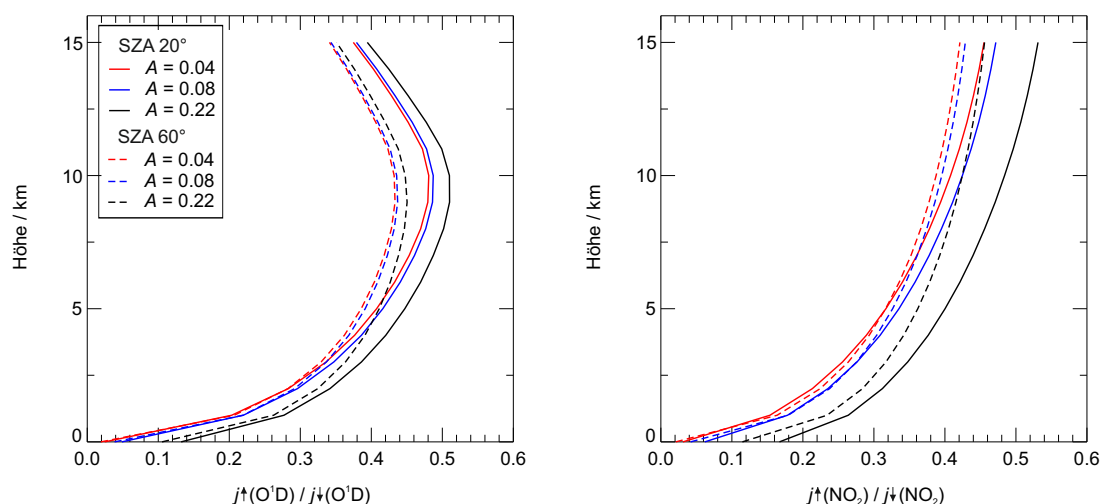


Abbildung 4.9.: Berechnete Höhenprofile des Verhältnisses von aufwärts- zu abwärtsgerichtetem Anteil von $j(\text{O}^1\text{D})$ (links) und $j(\text{NO}_2)$ (rechts) für verschiedene Werte der Bodenalbedo ($A_{470\text{ nm}} = 0.04, 0.08$ und 0.22) und $\text{AOD}_{550\text{ nm}} = 0.2$. Die Modellrechnungen wurden für wolkenlose Bedingungen und die Sonnenzenitwinkel 20° und 60° durchgeführt.

Höhenprofile des Verhältnisses beider Komponenten sind für $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$ bei zwei verschiedenen aerosol-optischen Dicken ($\text{AOD}_{550\text{ nm}} = 0.2$ und 1.5) in Abbildung 4.10 dargestellt.

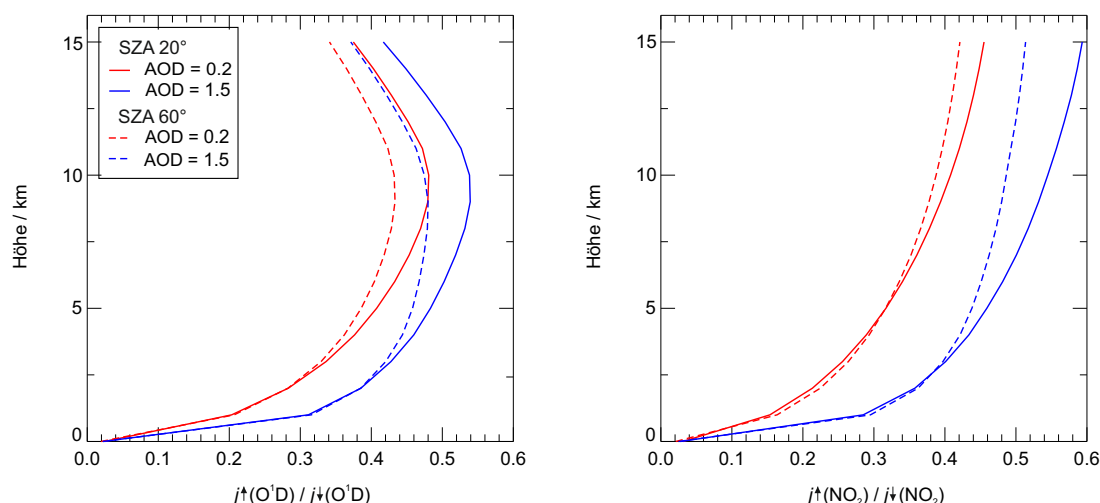


Abbildung 4.10.: Berechnete Höhenprofile des Verhältnisses von aufwärts- zu abwärtsgerichtetem Anteil von $j(\text{O}^1\text{D})$ (links) und $j(\text{NO}_2)$ (rechts) für verschiedene Werte der aerosol-optischen Dicke ($\text{AOD}_{550\text{ nm}} = 0.2$ und 1.5). Die Modellrechnungen wurden für wolkenlose Bedingungen, die Sonnenzenitwinkel 20° und 60° , sowie $A_{470\text{ nm}} = 0.04$ durchgeführt.

Der deutlichste Einfluss der AOD auf das Verhältnis zeigt sich in einer Höhe von ca. 3 km, da sich unterhalb dieser Höhe der Großteil des atmosphärischen Aerosols befindet. Die aufwärtsgerichtete Komponente nimmt durch die stärkere Streuung mit zu-

nehmender AOD zu. Der Einfluss der AOD auf die Photolysefrequenzen ist annähernd höhenkonstant.

In Abbildung 4.11 (a) und (b) ist der Höhenverlauf der abwärtsgerichteten Komponente von $j(\text{O}^1\text{D})$ bzw. $j(\text{NO}_2)$ zum einen unter Cirrusbewölkung (10–12 km, COD = 1) und zum anderen unter Stratusbewölkung (0.6–1.0 km COD = 25) dargestellt. Die Verläufe unter wolkenfreien Bedingungen sind zusätzlich eingezeichnet. In Anwesenheit einer Stratuswolke hoher optischer Dicke zeigt sich oberhalb der Wolkenobergrenze eine deutliche Strahlungsüberhöhung, die mit der Höhe abnimmt, sodass der Verlauf sich dem wolkenlosen Verlauf annähert. Unterhalb der Cirruswolke ergibt sich abhängig vom Sonnenzenitwinkel eine Abschwächung oder leichte Strahlungsüberhöhung, die zu niedrigeren Höhen hin abnimmt. Der Einfluss auf die abwärtsgerichtete Komponente oberhalb der Wolkenobergrenze ist gering.

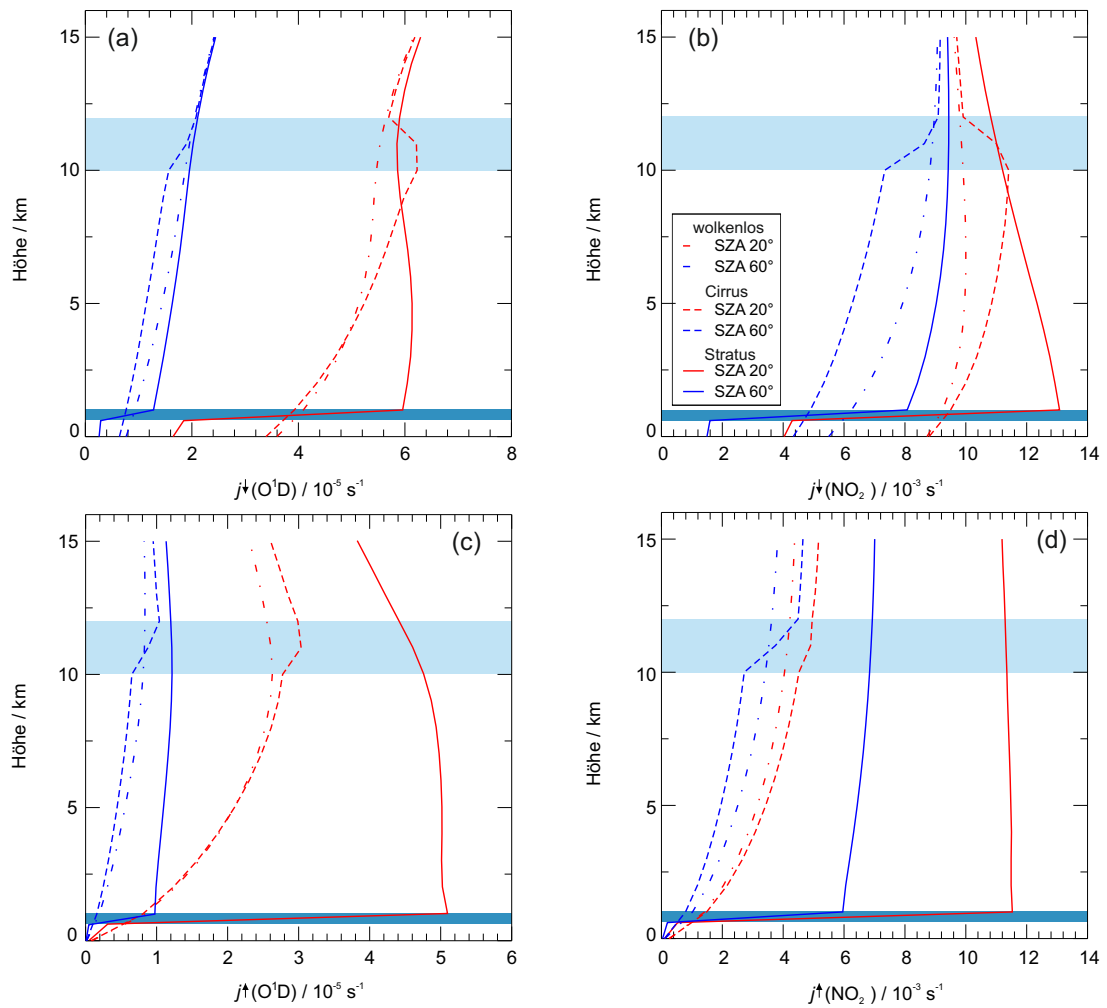


Abbildung 4.11.: Berechnete Höhenprofile des abwärtsgerichteten Anteils von $j(\text{O}^1\text{D})$ (a) und $j(\text{NO}_2)$ (b) sowie des aufwärtsgerichteten Anteils (c), (d) für verschiedene Bewölkungsbedingungen.

Für die aufwärtsgerichtete Komponente (Abbildung 4.11 (c) und (d)) zeigt sich eine stärkere Strahlungsüberhöhung oberhalb der Stratuswolke als für den abwärtsgerichteten Anteil, die auch in großen Höhen noch einen deutlichen Einfluss hat. Der Einfluss der

Cirruswolke auf die aufwärtsgerichtete Komponente ist gering.

Korrelationen der abwärts- und aufwärtsgerichteten Komponenten von $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$ zwischen Modellergebnissen und Messungen zeigt Abbildung 4.12. Die Modellrechnungen wurden mit einer Zeitauflösung von einer Minute sowohl für wolkenlose Bedingungen als auch unter Implementierung einer Stratuswolke (0.7–1.1 km, COD = 25) durchgeführt. Für die Modellrechnungen wurden die Sonnenzenitwinkel entlang des Fluges bestimmt. Wie schon bei den Strahlungstransferrechnungen der Zeppelinflüge wurden assimilierte Daten der Ozonsäule entlang der Flugstrecken für die Rechnungen verwendet (TEMIS). Da sich HALO aufgrund der hohen Flughöhen meist über der Wolkenobergrenze befand, lässt sich anderes als bei den Zeppelinmessungen der Einfluss von Bewölkung in den Korrelationen der abwärtsgerichteten Komponente kaum erkennen. Messungen und wolkenlose Modellrechnungen zeigen für beide Photolysefrequenzen eine sehr gute Übereinstimmung mit vereinzelter, leichter Strahlungsüberhöhung in den Messungen, vermutlich durch unterliegende Bewölkung, wie in den Werten von $j(\text{NO}_2)$ während der Nordkampagne erkennbar. Die Unterschiede zwischen Messungen und Modell für alle Kampagnendaten liegen für $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$ im Mittel bei +4–5 %. Modellrechnungen unter Wolkeneinfluss erfassen diese Überhöhung annähernd. Die Unterschiede liegen hier im Mittel bei +1 %.

Ein deutlicherer Einfluss unterliegender Bewölkung lässt sich für die aufwärtsgerichtete Komponente erkennen. Modellrechnungen unter wolkenfreien Bedingungen stellen hier die untere Grenze der Messwerte dar, während die Modellrechnungen unter Einfluss der Stratuswolke hoher optischer Dicke in fast allen Fällen größere Werte der aufwärtsgerichteten Komponente liefern und den tatsächlichen Wolkeneinfluss in der Regel überschätzen.

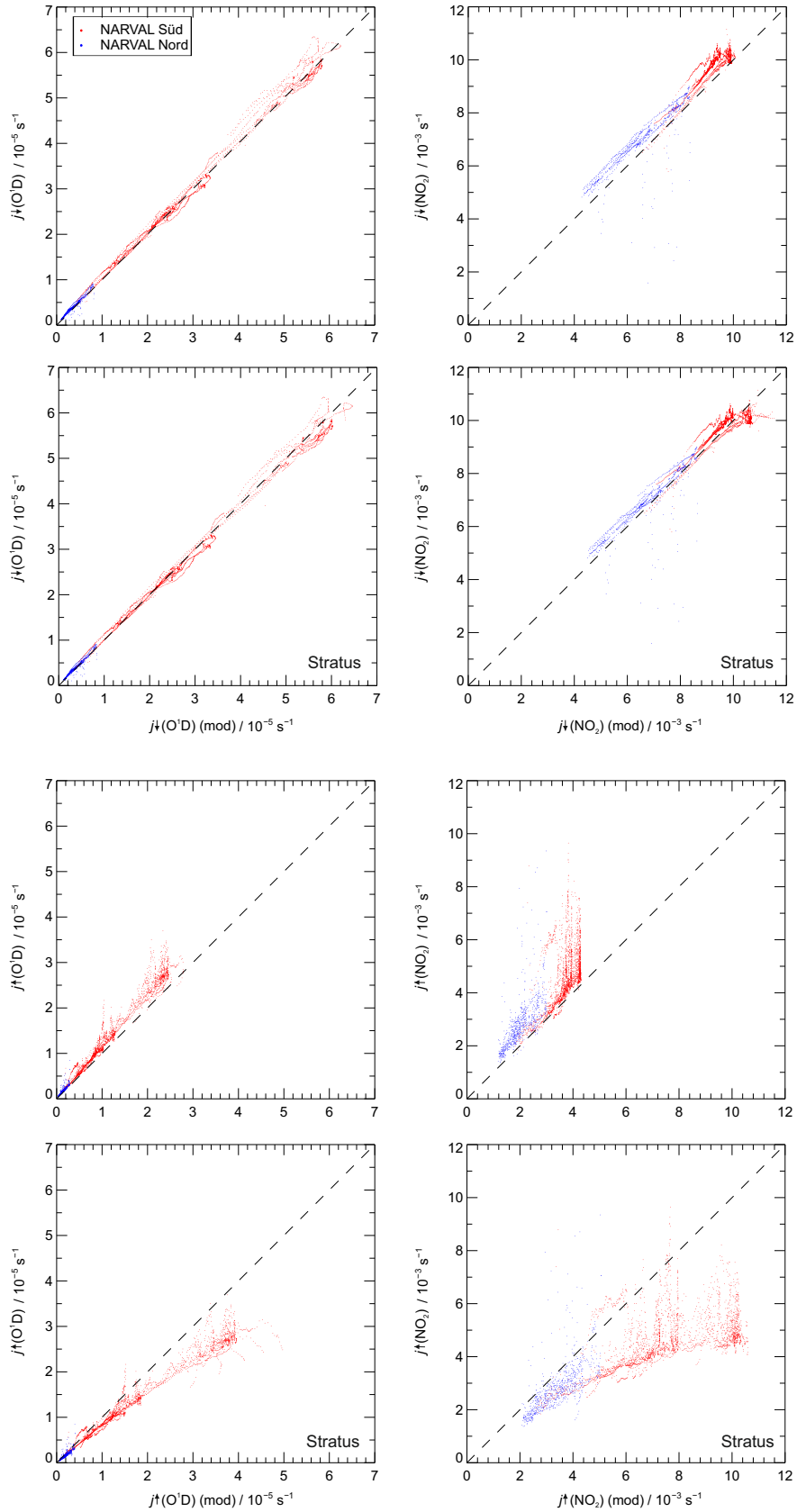


Abbildung 4.12.: Korrelationsplots der abwärts- und der aufwärtsgerichteten Komponenten der Photolysefrequenzen $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$ von Modellrechnungen (wolkenlos, $A_{470\text{ nm}} = 0.04$, $\text{AOD}_{550\text{ nm}} = 0.2$, $T = 298\text{ K}$) und Messungen (SZA < 80°, Höhen > 8 km (Süd) und > 5 km (Nord)) beider Kampagnenteile.

Messungen der spektralen aktinischen Flussdichte (≤ 420 nm) im Höhenbereich bis 12 km wurden bereits in verschiedenen Kampagnen durchgeführt (u.a. *Crawford et al.* [1999], *Hofzumahaus et al.* [2002], *Lefer et al.* [2003], *Palancar et al.* [2011], *Shetter und Müller* [1999]). Dabei konnte neben der Überhöhung der Nadirkomponente durch Bewölkung (50–150% für $j(\text{NO}_2)$) teilweise auch eine Überhöhung der Zenitkomponente durch Rückstreuung der an der Wolkenoberfläche reflektierten Strahlung beobachtet werden (*Shetter und Müller* [1999]). Für die totalen Photolysefrequenzen ergaben sich hieraus Überhöhungen von 30–40 % ($j(\text{NO}_2)$) und 20 % ($j(\text{O}^1\text{D})$), die in etwa mit den maximalen Überhöhungen in Abbildung 4.12 übereinstimmen.

Vergleiche von Messungen integrierter spektraler aktinischer Flussdichten mit Strahlungstransferrechnungen lieferten unter wolkenfreien Bedingungen Abweichungen im Bereich ± 5 % (> 310 nm) und ± 10 % (295–310 nm) (*Hofzumahaus et al.* [2002]). Ähnliche Abweichungen ergaben sich auch bei *Palancar et al.* [2011]. *Crawford et al.* [1999] konnten ohne Wolkeneinfluss Abweichungen im Bereich 5–7 % für $j(\text{NO}_2)$ beobachten. Die Variabilität in den Abweichungen zwischen wolkenfreien Modellrechnungen und Messungen unter wechselnden Bewölkungsbedingungen zeigen (*Lefer et al.* [2003]). So konnten für $j(\text{NO}_2)$ über einer geschlossenen Wolkendecke Abweichungen von +20–80 % zwischen Messungen und Modellrechnungen beobachtet werden.

4.5. Modellierung aktinischer Flussdichten auf Basis gemessener Strahldichten

Die während der NARVAL-Kampagne parallel zu den spektralen aktinischen Flussdichten gemessenen Strahldichten in Nadirrichtung können für Strahlungstransferrechnungen der spektralen aktinischen Flussdichte genutzt werden. So können aus den Strahldichtemessungen abgeleitete Wolkeneigenschaften (COD, r_{eff}) unter dem Flugzeug befindlicher Wolken als Eingangsparameter für Modellrechnungen mit uvspec dienen. Die Beschreibung von Wolken ist für Modellrechnungen häufig mit großen Unsicherheiten behaftet, da in den seltensten Fällen parallele Messungen der mikro- und makrophysikalischen Parameter vorliegen (siehe Kapitel 1.5). In diesem Kapitel wird das Verfahren zur Ableitung der Wolkeneigenschaften aus Strahldichtemessungen beschrieben, sowie erste Ergebnisse des Vergleichs zwischen so berechneten und gemessenen spektralen aktinischen Flussdichten vorgestellt.

Die Ableitung der Wolkeneigenschaften aus den Strahldichtemessungen wurde vom DFG-Kooperationspartner an der Universität Leipzig (Leipziger Institut für Meteorologie) durchgeführt. Das Vorgehen, bei dem Strahldichten bei zwei ausgewählten Wellenlängen außerhalb von Absorptionsbanden verwendet werden, wird in *Werner et al.* [2013] beschrieben. Die eine Wellenlänge ($\lambda_1 = 645$ nm) wird dabei von Streuung an Wolkentröpfchen beeinflusst, die zweite Wellenlänge ($\lambda_2 = 1280$ nm) durch Streuung und Absorption. Dabei weisen Wellenlängen im sichtbaren Spektralbereich (λ_1) eine deutliche Abhängigkeit von der wolken-optischen Dicke auf, während längere Wellenlängen (λ_2) auch empfindlich gegenüber r_{eff} sind. Das Vorgehen ist ähnlich zum Verfahren von *Nakajima und King* [1990].

Um das Verfahren zur Berechnung der spektralen aktinischen Flussdichten zu testen wurden aufgrund der langen Rechendauer zunächst die Anfangsstunden (ca. 10.30–13.00 UTC) eines Fluges von Oberpfaffenhofen nach Barbados am 19.12.2013 ausgewählt. In Abbildung 4.13 ist die Radarreflektivität des HALO-Wolkenradars MIRA für den ersten Flugteil dargestellt. Die Bewölkungssituation während dieses Zeitraums zeichnete

sich durch hochreichende Bewölkung zu Beginn des Fluges aus, gefolgt von einem kurzen wolkenfreien Abschnitt sowie durchbrochener Cirrusbewölkung im Zeitraum 12.00–12.30 UTC. Die Flughöhen lagen im Bereich von 12–13 km.

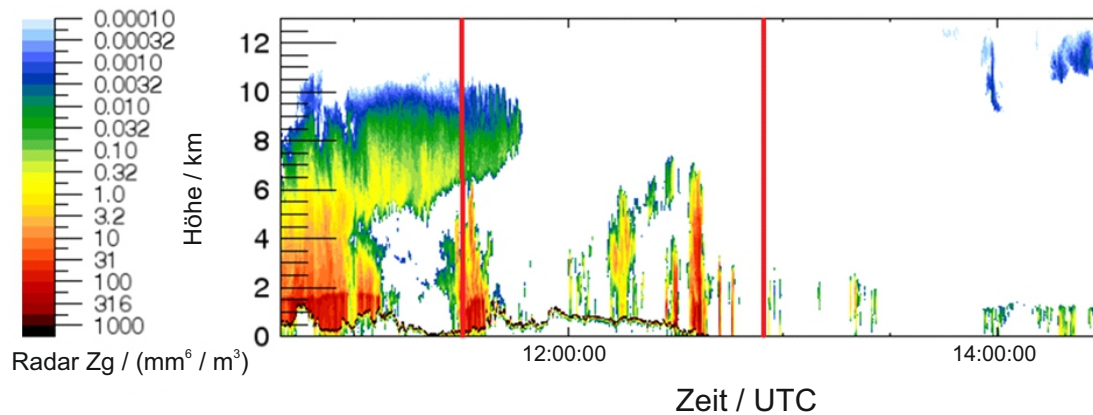


Abbildung 4.13.: Radarreflektivität für den ersten Flugteil des Fluges vom 19.12.2013 von Oberpfaffenhofen nach Barbados. (vorläufige Daten, Quelle: Institut für Physik der Atmosphäre, DLR und Max-Planck-Institut für Meteorologie Hamburg)

Messungen der abwärts- und aufwärtsgerichteten spektralen aktinischen Flussdichte und der spektralen Strahldichte bei unterliegender Bewölkung und wolkenfreien Bedingungen sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Die beiden Zeitpunkte sind in der Darstellung der Radarmessungen durch rote Linien gekennzeichnet. Sie zeigen einen ähnlichen abwärtsgerichteten Strahlungsanteil was einen direkten Vergleich ermöglicht. Die aufwärtsgerichtete spektrale aktinische Flussdichte ist im Fall unterliegender Bewölkung deutlich erhöht. Der Einfluss der Reflexion der Strahlung an der Wolke ist dabei zu längeren Wellenlängen hin größer, da diese weniger stark durch die darunterliegende Atmosphäre gestreut werden. Gleiches gilt für die längeren Wellenlängen der Strahldichte, sodass sich auch für sie ein deutlicher Einfluss durch Reflexion an der unterliegenden Wolke zeigt.

Die Strahlung die von der Wolkenoberfläche reflektiert wird und die Eingangsoptik erreicht, erfährt aufgrund der kürzeren Weglänge durch die Atmosphäre eine schwächere Absorption durch O_2 was zu einer weniger stark ausgeprägten O_2 -Absorptionsbande bei ca. 760 nm im Vergleich zum wolkenlosen Fall führt.

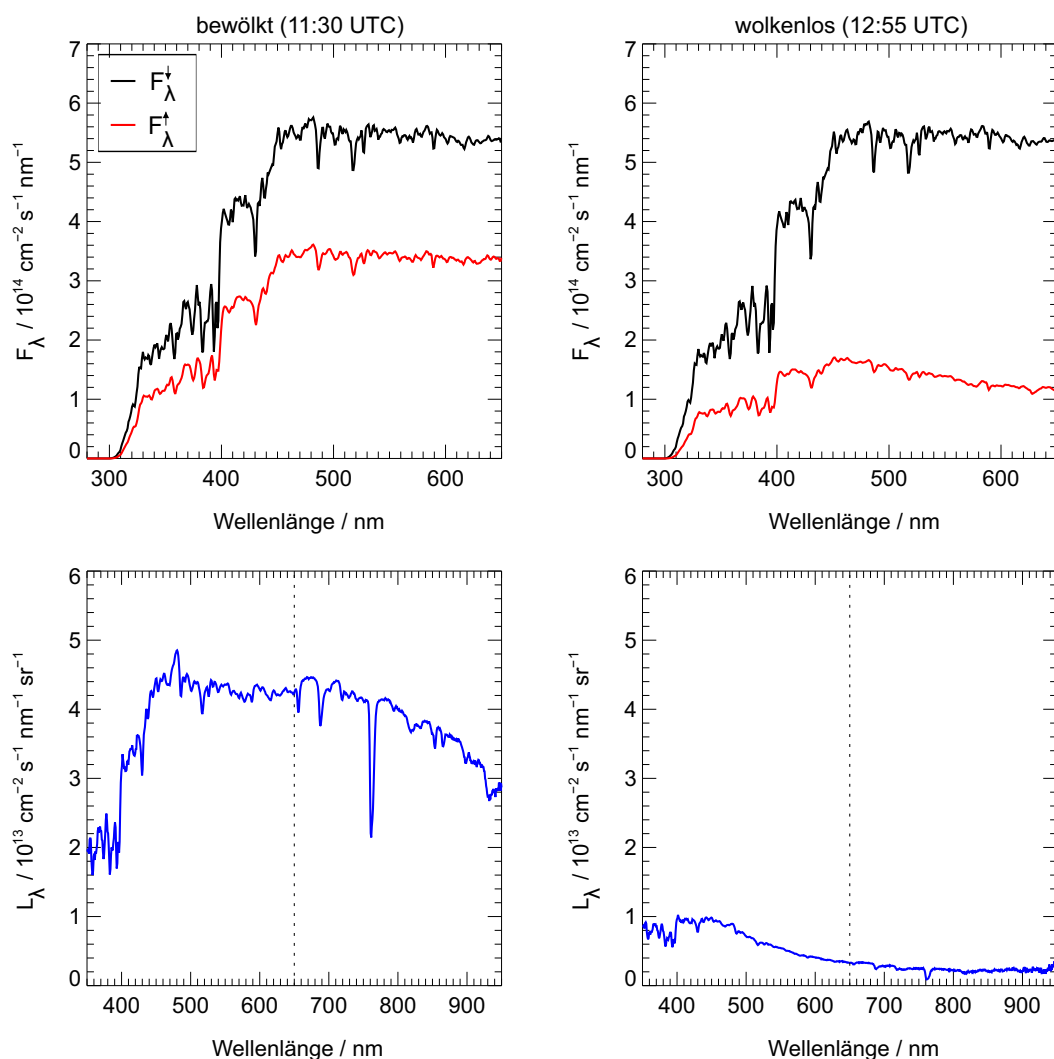


Abbildung 4.14.: Oben: Gemessene Spektren der abwärts- (schwarz) und aufwärtsgerichteten (rot) aktinischen Flussdichte unter bewölkten und wolkenfreien Bedingungen. Unten: VIS-NIR-Bereich der Messungen der spektralen Strahldichte in Nadirrichtung für beide Bedingungen. Die gestrichelte Linie zeigt die obere Begrenzung des Wellenlängenbereichs der aktinischen Flussdichtemessungen.

Retrieval Verfahren

Eine geeignete Parametrisierung der Wolken im Strahlungstransfermodell ist notwendig, um in den Flughöhen von HALO den Einfluss überflogener Bewölkung auf die Messungen der spektralen aktinischen Flussdichte beschreiben zu können. Um die mikrophysikalischen Parameter unterliegender Wolken zu bestimmen, wurden auf Basis von Strahlungstransferrechnungen der spektralen Strahldichte aus Nadirrichtung mit uvspec zunächst Lookup Tables des Verhältnisses R der Strahldichte für die Wellenlängen $\lambda_1 = 645 \text{ nm}$ und $\lambda_2 = 1280 \text{ nm}$ unter Variation von COD und r_{eff} (Wasserwolke: COD 0–72, r_{eff} 2–25 μm , Eiswolke: COD bis 10, r_{eff} bis 60 μm) erstellt:

$$R = \frac{L \uparrow (\lambda_1, \text{COD}, r_{\text{eff}})}{L \uparrow (\lambda_2, \text{COD}, r_{\text{eff}})} \quad (4.1)$$

Für die Berechnungen wurde ein tropisches Atmosphärenprofil (*Anderson et al.* [1986]) mit Anpassung anhand eines Radiosondenaufstiegs auf Barbados gewählt. Da der Flug größtenteils über den Atlantischen Ozean führte, wurde als Bodenalbedo eine Wasser-albedo nach *Wendisch et al.* [2004] gewählt. Als Aerosolprofil wurde ein Standardaerosolprofil für Herbst/Winter Bedingungen (*Shettle* [1989]) verwendet. Die Berechnung von Streuung und Absorption an den Wolkentropfen erfolgte durch Mie-Rechnungen nach *Wiscombe* [1980], welche sich durch geringere Rechenzeiten im Vergleich zu anderen Verfahren auszeichnet. Die Umsetzung der mikrophysikalischen Eigenschaften der Eiswolken in optische Eigenschaften folgte den Beschreibungen in *Baum et al.* [2005, 2007], wobei eine Mischung verschiedener Eiskristallformen genutzt wurde. Die Wolkenobergrenze ergab sich aus den Radarmessungen. Wolken mit einer Wolkenobergrenze < 8 km wurden als Wasserwolke parametrisiert, Wolken mit einer Wolkenobergrenze > 10 km als Eiswolken. Für die Modellrechnungen wurden die vertikale Struktur der Wolken als homogen angenommen. Die Lookup Tables wurden mit einer zeitlichen Auflösung von 1 min erstellt, wobei zwischen diesen Zeitpunkten linear interpoliert wurde. Zeitpunkte ohne identifizierbare Wolke unterhalb des Flugzeugs wurden nicht berücksichtigt.

Die gemessenen Strahldichten wurden anschließend genutzt um aus den Lookup Tables die mikrophysikalischen Parameter der unterliegenden Wolke zu extrahieren. Diese dienten dann als zusätzliche Eingabeparameter für Strahlungstransferrechnungen der spektralen aktinischen Flussdichte entlang der Fluges.

Abbildung 4.15 zeigt einen Vergleich des zeitlichen Verlaufs und die Korrelation der abwärtsgerichteten (F^\downarrow), aufwärtsgerichteten (F^\uparrow) und der gesamten aktinischen Flussdichte (F) aus Messungen und Modellrechnungen auf Basis der Strahldichtemessungen für die Wellenlängen 400 nm, 500 nm und 600 nm. Die Modellrechnungen wurden dabei zunächst für Wellenlängen > 400 nm durchgeführt, da die in uvspec implementierten optischen Eigenschaften der Eiswolken nur für Wellenlängen > 400 nm vorliegen.

Entscheidend für die Berechnung der aktinischen Flussdichten auf Basis der Strahldichtemessungen ist zunächst, dass die abwärtsgerichtete aktinische Flussdichte aus den Messungen eine gute Übereinstimmung mit den Modellrechnungen liefert. Diese Komponente ist praktisch kaum von der unterliegenden Bewölkung und ihrer mikrophysikalischen Eigenschaften abhängig. Die Abweichung zwischen Modell und Messung liegt hier bei maximal 9% für 600 nm und kann im Rahmen der Unsicherheiten, wie schon bei den Modellrechnungen im vorherigen Kapitel, als gute Übereinstimmung gewertet werden. Für die aufwärtsgerichtete Komponente, die deutlich von unterliegender Bewölkung beeinflusst wird, zeigt sich, dass der zeitliche Verlauf durch die Modellrechnungen generell gut beschrieben wird. So werden die unterschiedlichen Bewölkungssituationen während des Zeitraums erfasst. Es ist jedoch eine Überschätzung der aufwärtsgerichteten Komponente durch die Modellrechnungen erkennbar. Dies ist besonders bei 400 nm und bei durchbrochener Bewölkung (nach 12.00 UTC) deutlich. Ein Grund hierfür ist vermutlich die unterschiedliche Empfangscharakteristik von aktinischen Eingangsoptiken und Strahldichteoptik. Während die aktinische Eingangsoptik Strahlung aus dem gesamten unteren Halbraum empfängt, ist das Blickfeld der Strahldichteoptik in Nadirrichtung auf 2° begrenzt. Aus den Strahldichtemessungen, welche die Grundlage für die Modellrechnungen der aktinischen Flussdichte liefern, kann in der Regel nicht zwischen durchbrochener und homogener Wolkendecke unterschieden werden. Die Modellrechnungen gehen so von einer homogenen Wolkenschicht aus was zu höheren Werten der

modellierten aktinischen Flussdichte durch die stärkere aufwärtsgerichtete Komponente führt. Umgekehrt würden Strahldichtemessungen oberhalb einer Wolkenlücke wolkenlose Bedingungen anzeigen und damit zu einer Unterschätzung der modellierten aktinischen Flussdichte führen. Einen weiteren Grund für die Abweichungen könnten Unsicherheiten in der Bestimmung der Wolkenobergrenze darstellen.

Aufgrund von Kompensationseffekten der leichten Unterschätzung der abwärtsgerichteten Komponente und der Überschätzung der aufwärtsgerichteten Komponente ergibt sich für die gesamte aktinische Flussdichte eine leichte Überschätzung der Modellrechnungen von maximal ca. 10% im betrachteten Wellenlängenbereich. Diese Abweichungen stellen vermutlich eine Obergrenze dar, da Zeiträume mit Wolkenlücken unter dem Flugzeug bisher nicht berücksichtigt wurden.

Tabelle 4.4 gibt eine Übersicht über die mittleren Verhältnisse zwischen Modellrechnungen und Messungen der drei Komponenten für die dargestellten Wellenlängen.

Tabelle 4.4.: Mittlere Verhältnisse von Modellrechnungen der aktinischen Flussdichte auf Basis der Strahldichtemessungen und den Messungen der aktinischen Flussdichte. Zeitpunkte ohne identifizierbare Wolke unterhalb des Flugzeugs wurden nicht berücksichtigt.

	F	F^{\downarrow}	F^{\uparrow}
400 nm	1.11 ± 0.05	0.96 ± 0.01	1.39 ± 0.13
500 nm	1.02 ± 0.04	0.91 ± 0.01	1.22 ± 0.15
600 nm	1.04 ± 0.05	0.91 ± 0.01	1.29 ± 0.17

Diese ersten Ergebnisse zeigen, dass die Strahldichtemessungen zur Beschreibung der Wolkeneingangsparameter im Strahlungstransfermodell genutzt werden können, wobei die aufwärtsgerichtete Komponente der aktinischen Flussdichte tendenziell überschätzt wird. Eine Sensitivitätsstudie des Verfahrens für weitere Flüge und weitere Bewölkungssituationen mit unterschiedlichen Wolkentypen und Wolkenobergrenzen ist notwendig. Grundsätzlich ist eine Erweiterung des Wellenlängenbereichs für Wellenlängen < 400 nm bei geeigneten optischen Wolkeneigenschaften unter photochemischen Gesichtspunkten anzustreben. Eine zukünftige Anwendung des Verfahrens könnte die Nutzung von Strahldichtemessungen von Satelliten darstellen, um globale Berechnungen spektraler aktinischer Flussdichten und Photolysefrequenzen mit Strahlungstransfermodellen zu ermöglichen.

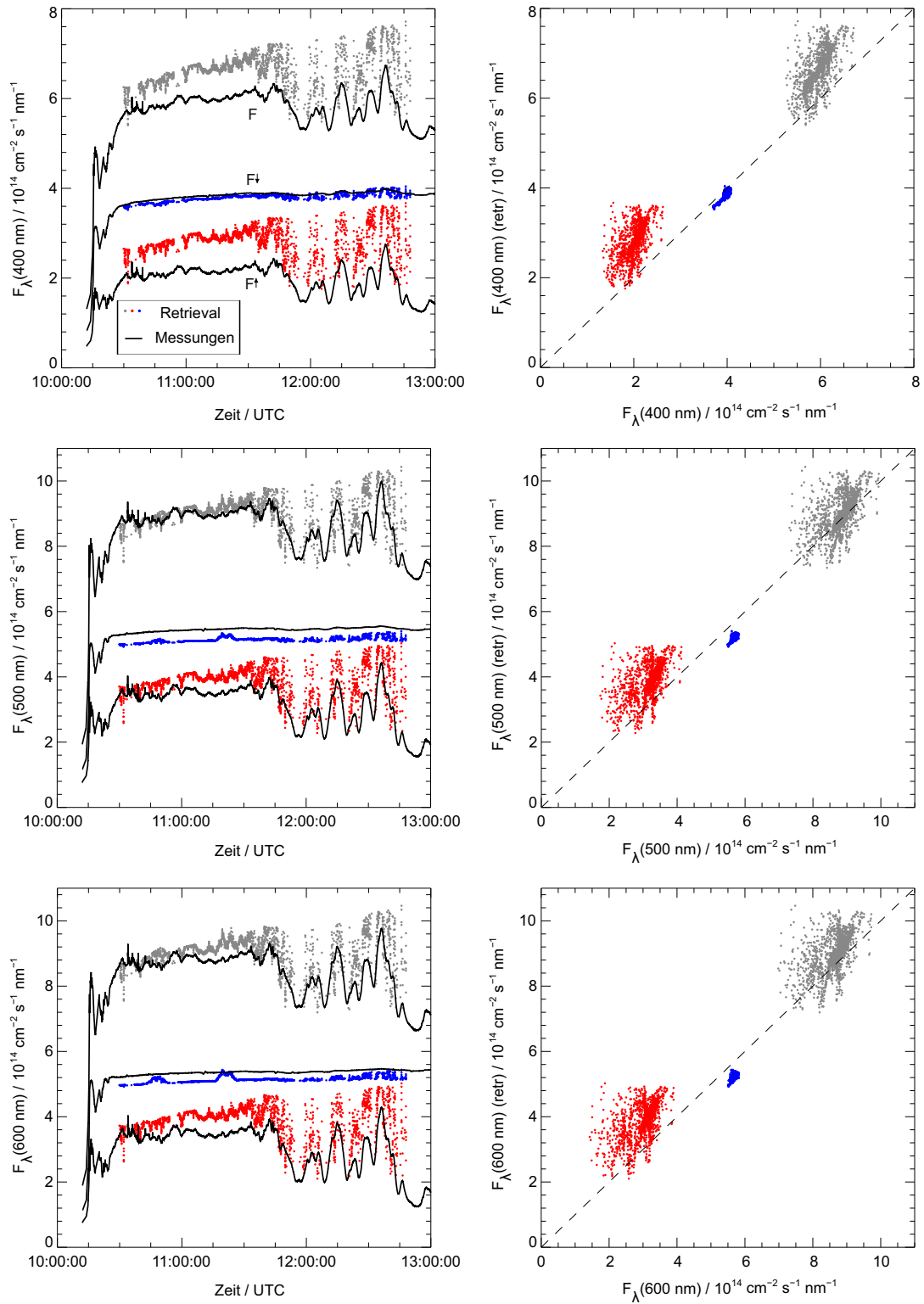


Abbildung 4.15.: Links: Totale, abwärts- und aufwärtsgerichtete spektrale aktinische Flussdichte durch Retrieval und Messungen für $\lambda = 400 \text{ nm}$, 500 nm und 600 nm am 19.12.2013. Rechts: Korrelationsplots der spektralen aktinischen Flussdichten für Retrieval und Messungen.

4.6. Evaluierung der Photolysefrequenzen eines globalen Chemietransportmodells

Die im Rahmen der Südkampagne durchgeführten Messungen der spektralen aktinischen Flussdichten wurden zur Validierung von Photolysefrequenzen im globalen dreidimensionalen Chemietransportmodell MOZART (Model for OZone And Related Tracers) genutzt. MOZART wird als Chemietransportmodell im MACC (Monitoring Atmospheric Composition and Climate) Projekt eingesetzt und beinhaltet, neben einer Vielzahl von Gasphasen- und heterogenen Reaktionen, die Berechnung von 71 Photolysefrequenzen (*Stein et al.* [2012]). Die verwendeten Modelldaten basieren auf der in MACC genutzten MOZART Version, die eine Kombination von MOZART-3 (*Kinnison et al.* [2007]), MOZART-4 (*Emmons et al.* [2010]) und dem CAM-Chem (Community Atmosphere Model) Modell (*Lamarque et al.* [2012]) darstellt.

Für den Zeitraum der NARVAL Südkampagne wurden Modellläufe mit einer zeitlichen Auflösung von 5 Minuten, einer horizontalen Auflösung von ca. 1.1° und einer vertikalen Auflösung mit 60 Hybridschichten vom Erdboden bis 0.1 hPa erstellt. Die Berechnung von Photolysefrequenzen erfolgt in MOZART auf Basis des FTUV Strahlungstransfermodells. Im Unterschied zum EURAD-IM Modell werden hier aktuelle Ozonsäulen aus MOZART in FTUV und kleinere Wasseralbedos im UV-Bereich verwendet.

Messungen und Modellwerte von $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$ sind für einen Flug von Oberpfaffenhofen nach Barbados am 19.12.2013 in Abbildung 4.16 dargestellt.

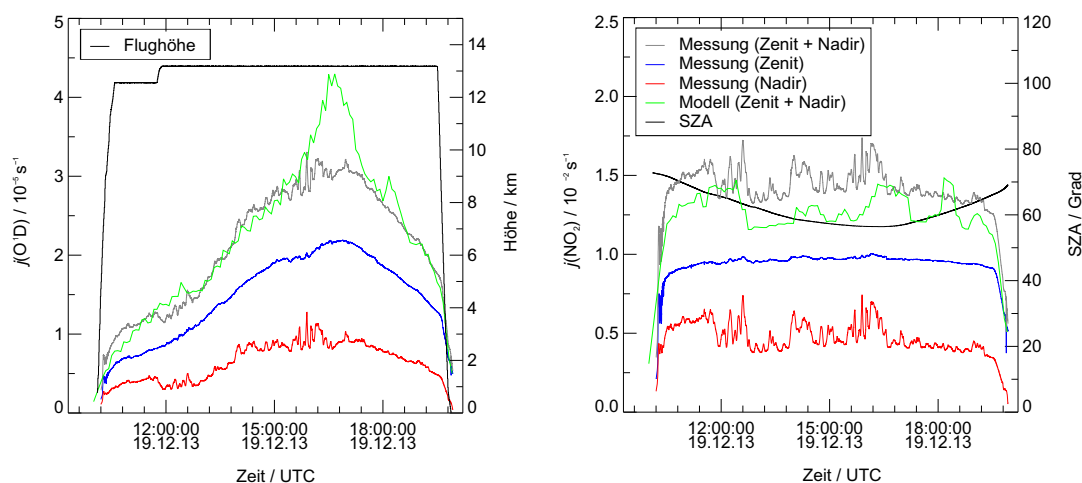


Abbildung 4.16.: Messungen und Modellrechnungen von $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$ für einen Flug von Oberpfaffenhofen nach Barbados. Die Flughöhe und der Sonnenzenitwinkel sind schwarz eingezeichnet.

Für die Berechnung der Photolysefrequenzen aus den Messungen der spektralen aktinischen Flussdichte wurden die temperaturabhängigen molekularen Parameter des Modells gewählt, um den Einfluss einer unterschiedlichen Wahl auf den Vergleich auszuschließen. Allerdings wurden gemessene Temperaturen verwendet. Die Modellwerte wurden entlang der Flugstrecke interpoliert. Für $j(\text{O}^1\text{D})$ zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und Messungen. Lediglich im Zeitraum gegen 16.30 UTC weisen die Modellwerte der Photolysefrequenz bis zu 30% größere Werte im Vergleich zu den Messwerten auf. Für $j(\text{NO}_2)$ ergibt sich für diesen Flug tendenziell eine Unterschätzung von ca. 10% durch das Modell. Die wolkeninduzierten schnellen Fluktuationen der Messungen, die durch

den Verlauf des aufwärtsgerichteten Anteils bestimmt werden, werden vom Modell bis auf einige Ausnahmen gut wiedergegeben.

Eine Übersicht über die Bewölkungssituation während dieses Fluges liefern die mit dem HALO Radar bestimmten Radarreflektivitäten in Abbildung 4.17. Ein Vergleich mit Abbildung 4.16 zeigt den Einfluss überflogener Bewölkung auf die aufwärtsgerichtete Komponente der Photolysefrequenzen, insbesondere für $j(\text{NO}_2)$. So ist der Einfluss von Eis- bzw. Wasserwolken in den Zeiträumen bis ca. 12.40 UTC, gegen 14.00 UTC und 16 UTC durch höhere aufwärtsgerichtete Anteile erkennbar. Der Einfluss wird vom Modell in der Regel gut wiedergegeben, sodass sich ähnliche Strukturen für diese Zeiträume in den Modelldaten zeigen. Einige Wolkenfälle weisen jedoch einen leichten zeitlichen Versatz zwischen Modell und Messungen auf. Auch der Zeitraum wolkenloser Bedingungen (ca. 12.40–14 UTC) wird vom Modell erfasst, jedoch liegen für $j(\text{NO}_2)$ die Modellwerte auch hier über den Messwerten.

Der Einfluss der Bewölkung auf die modellierten Photolysefrequenzen folgt der Parametrisierung nach *Chang et al.* [1987]. Informationen über die separaten abwärts- und aufwärtsgerichteten Anteile der Photolysefrequenzen im Modell wären hilfreich, um die Unterschiede zwischen totalen Messungen und Modellrechnungen detaillierter untersuchen zu können. Die Abweichung zwischen Modell und Messungen gegen 16.30 UTC sind nur für $j(\text{O}^1\text{D})$ vorhanden, sodass eine mögliche Erklärung eine zu geringe Ozonsäule zu diesem Zeitpunkt und Ort im Modell sein könnte.

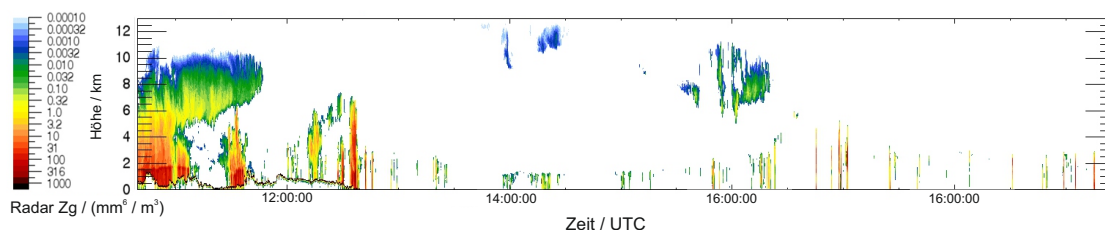


Abbildung 4.17.: Radarreflektivität für den Flug vom 19.12.2013 von Oberpfaffenhofen nach Barbados. (vorläufige Daten, Quelle: Institut für Physik der Atmosphäre, DLR und Max-Planck-Institut für Meteorologie Hamburg)

Die Korrelation zwischen Messung und Modell für $j(\text{O}^1\text{D})$ bzw. $j(\text{NO}_2)$ und alle acht Kampagnenflüge zeigt Abbildung 4.18. Für $j(\text{O}^1\text{D})$ zeigt sich für alle Flüge eine sehr gute Überstimmung zwischen Modell und Messung. Für $j(\text{NO}_2)$ ergeben sich im Mittel leichte Unterschätzungen des Modells von 30 %. Diese können, wie exemplarisch in Abbildung 4.16 gezeigt, nur zu einem gewissen Teil auf die Erfassung und Parametrisierung der Wolken im Modell zurückgeführt werden. Die Ursachen dafür müssen näher untersucht werden, um eine Beschreibung der j -Werte im Modell zu verbessern. Die Abweichungen für $j(\text{NO}_2)$ ähneln denen, die für das EURAD-IM Modell gefunden wurden, was eine gemeinsame Ursache im FTUV Modell vermuten lässt.

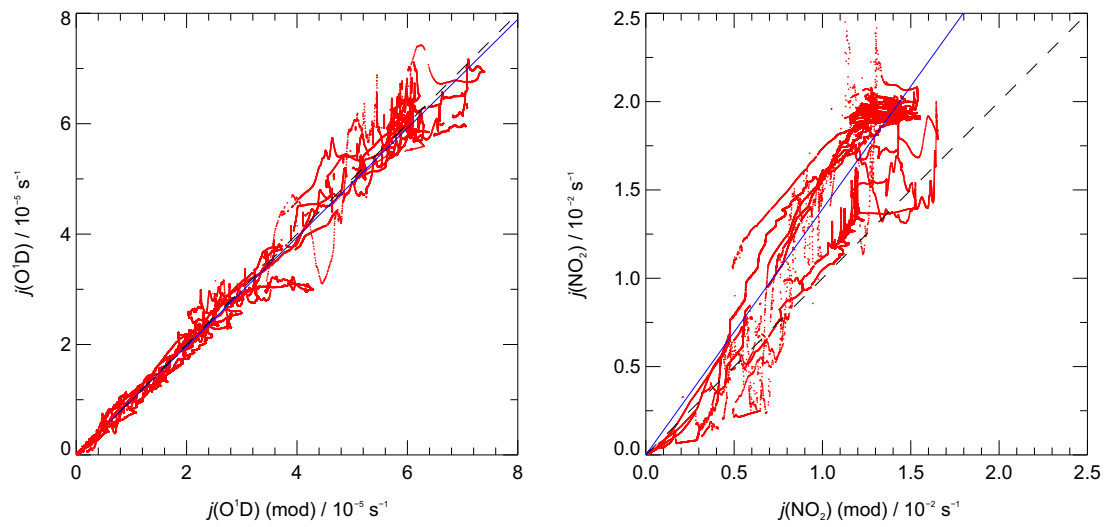


Abbildung 4.18.: Korrelationsplots für $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$ von Modellrechnungen und Messungen für die NARVAL Kampagne 2013. Die blaue Linie verdeutlicht die mittlere Über- bzw. Unterschätzung des Modells.

5. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden CCD-Spektralradiometer zur separaten Messung der abwärts- und aufwärtsgerichteten spektralen aktinischen Flussdichte (280–650 nm) auf dem Zepelin NT in der atmosphärischen Grenzschicht und auf dem Forschungsflugzeug HALO in der UTLS eingesetzt. Messungen der spektralen aktinischen Flussdichte stellen die flexibelste und vielfältigste Methode zur Bestimmung von Photolysefrequenzen dar, wobei CCD-Spektralradiometer Messungen mit hoher Zeitauflösung ermöglichen, wie sie für den Flugzeugeinsatz notwendig sind. Neben den Messungen wurden Strahlungstransferrechnungen mit dem Modell uvspec durchgeführt, um spektrale Strahlungsgrößen für verschiedene Bedingungen zu simulieren. Einerseits wurden Strahldichteverteilungen berechnet um die Empfangscharakteristika der verwendeten Eingangsoptiken bewerten zu können. Andererseits erlaubte die Modellierung der aktinischen Flussdichten einen direkten Vergleich mit den Messergebnissen. Schließlich diente die Berechnung von Strahldichten an unterliegenden Wolken reflektierter Strahlung der Bestimmung wolkenphysikalischer Parameter.

Messverfahren und Korrekturen

Abweichungen der Winkelempfindlichkeit der verwendeten 2π -Eingangsoptiken von der idealen, hemisphärisch isotropen Empfindlichkeit können zu Über- oder Unterschätzungen der Messungen führen und machten eine detaillierte Charakterisierung der Eingangsoptiken im Labor notwendig. Die geometrische Empfindlichkeit der aktinischen Eingangsoptiken wurde mit einem neu entwickelten goniometrischen Aufbau experimentell bestimmt. Strahlungstransferrechnungen realistischer 4π -Strahldichteverteilungen unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen dienten dazu Korrekturfaktoren abzuleiten, um Abweichungen vom idealen Empfangsverhalten zu kompensieren. Die berechneten Korrekturfaktoren des 4π -Systems lagen für die untersuchten Bedingungen nahe dem Idealwert von 1.0. Wurden die Korrekturen separat für jede Hemisphäre betrachtet, ergaben sich größere Abweichungen von maximal 5 % für Wellenlängen ≤ 450 nm. Aufgrund der generell geringen Variabilität konnten in den weiteren Betrachtungen konstante, aber wellenlängenabhängige Korrekturfaktoren angewendet werden.

Akkurate Messungen mit Einzelmonochromatoren im UV-B-Bereich erforderten eine sorgfältige Streulichtkorrektur, die im Rahmen dieser Arbeit durch den Einsatz eines optischen Kantenfilters bei den Absolutkalibrationen und der Bestimmung einer individuellen Grenzwellenlänge bei den atmosphärischen Messungen erfolgte. Die Reproduzierbarkeit der Absolutkalibration lag bei etwa 1%. Im Feld wurden die Geräte zusätzlich mittels Transferstandards kalibriert. Bei Vergleichen der CCD-Geräte mit einem Doppelmonochromatorsystem zeigten sich im Rahmen der Unsicherheiten beider Instrumente gute Übereinstimmungen mit maximalen Abweichungen von ca. 7%.

Messungen in der atmosphärischen Grenzschicht

Ein Vergleich der während der PEGASOS-Kampagne gemessenen abwärtsgerichteten Komponente von $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$ mit wolkenlosen Strahlungstransferrechnungen er-

gab gute Übereinstimmungen zwischen Modell und den gemessenen Maximalwerten, abgesehen von seltenen Überhöhungen bei durchbrochener Bewölkung. Ansonsten führte die Anwesenheit von Wolken zu deutlich kleineren Photolysefrequenzen, die in den meisten Fällen durch Strahlungstransferrechnungen mit wolken-optischen Dicken < 25 reproduziert werden konnten.

Aufgrund von geringen Bodenalbedos im UV-Bereich waren die aufwärtsgerichteten Komponenten der Photolysefrequenzen vergleichsweise gering (10–20%) und abhängig von der Höhe. Die aus den Messungen durch Extrapolation auf die Höhe Null abschätzbaren Albedowerte waren allerdings gegenüber verfügbaren Literaturwerten und Satellitenmessungen um ca. einen Faktor zwei erhöht. Die Ursache dafür ist unklar. Zur Klärung dieses Phänomens wären in Zukunft Informationen über die 4π -Strahldichteverteilung hilfreich, bspw. durch parallele Messungen mit multidirektionalen Spektralradiometern.

Vergleiche mit dem regionalen Chemietransportmodell EURAD-IM, bei dem die Berechnung der Photolysefrequenzen auf dem Strahlungstransfermodell FTUV basiert, ergaben für $j(\text{O}^1\text{D})$ im Mittel Überschätzungen von ca. 30%, wohingegen $j(\text{NO}_2)$ um ca. 15% unterschätzt wurde. Die Korrelation für $j(\text{O}^1\text{D})$ ist von der Wahl der Ozonsäule im Modell beeinflusst. Diese wurde mit einem konstanten Wert von 265 DU vergleichsweise niedrig für die mittleren Breiten angenommen und lag deutlich unter den Ozonsäulen während des Kampagnenzeitraums (290–360 DU). Darüber hinaus zeigte sich durch den Vergleich, dass die im Modell verwendete Wasseralbedo im UV-Bereich um einen Faktor 10 über den Literaturempfehlungen lag. Als Folge wurde im EURAD-IM Modell zum einen eine geringere Wasseralbedo implementiert. Zum anderen ist für die Zukunft die Verwendung prognostizierter oder gemessener Werte der Gesamtozonsäule geplant.

Messungen in der UTLS

Die Messungen auf HALO wurden im Höhenbereich 8–14 km und somit in der Regel über der Wolkenobergrenze durchgeführt. Im Vergleich zu bodennahen Messungen zeigten sich deutlich größere abwärts- und aufwärtsgerichtete Strahlungsflussdichten. Bezogen auf den wolkenlosen Fall zeigte sich zudem eine sehr deutliche Strahlungsüberhöhung der aufwärtsgerichteten Komponente bei unterliegender Bewölkung. Für die abwärtsgerichtete Komponente wurden unabhängig von Bewölkung gute Übereinstimmungen zwischen Modellrechnungen und Messungen erzielt mit maximalen Abweichungen von 4% bis 5% für $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$. Für die aufwärtsgerichtete Komponente war diese gute Übereinstimmung ohne Kenntnisse der Bewölkungssituation und der Wolkeneigenschaften nicht zu erzielen.

Auf Basis spektraler Strahldichtemessungen im VIS-NIR-Bereich, die parallel auf HALO vom Leipziger Institut für Meteorologie durchgeführt wurden, konnten wolkenphysikalische Parameter unterliegender Wolken abgeleitet werden. Diese dienten anschließend als Eingabeparameter zur Berechnung spektraler aktinischer Flussdichten. Für die aufwärtsgerichtete Komponente ergaben sich für eine zweistündige Testphase im Mittel Überschätzungen von ca. 30%, die zum Teil auf die Empfangscharakteristik des Strahldichteinlasses zurückgeführt werden können. Weitere Sensitivitätsstudien des Verfahrens für unterschiedliche Wolkentypen und Wolkenobergrenzen sind daher notwendig. Eine denkbare Anwendung wäre die Nutzung von Strahldichtemessungen von Satelliten zur globalen Bestimmung spektraler aktinischer Flussdichten und Photolysefrequenzen.

Ein Vergleich der Messungen mit Photolysefrequenzen des globalen Chemietransportmodells MOZART ergab eine sehr gute Übereinstimmung für $j(\text{O}^1\text{D})$ und im Mittel eine Unterschätzung von 30% für $j(\text{NO}_2)$. Das verwendete Strahlungstransfermodell ist

hier ebenfalls das FTUV, welches auch im EURAD-IM Modell systematische Unterschätzungen von $j(\text{NO}_2)$ ergab. Diese Diskrepanz muss durch weitere Modell-Mess- oder Modell-Modell-Vergleiche geklärt werden.

Von Juli bis August 2015 ist ein erneuter Einsatz der Gerätekombination aus spektralen aktinischen Flussdichtemessungen und Messungen der spektralen Strahldichte im Rahmen der photochemischen OMO-Kampagne geplant. Die dabei gemessenen Photolysefrequenzen werden der quantitativen Auswertung der Kampagnendaten dienen. Darüber hinaus kann das Retrievalverfahren auf Basis von Strahldichtemessungen unter weiteren atmosphärischen Bedingungen und Bewölkungssituationen angewendet und verbessert werden.

A. Anhang Zeppelin Korrekturfaktoren

Analog zum Vorgehen in Kapitel 2.4 wurden auch für die Zeppelinoptiken Korrekturfaktoren Z_H^Z , Z_H^N und Z_H unter Variation der einzelnen atmosphärischen Parameter berechnet. Es haben sich leichte Unterschiede der Winkelempfindlichkeit beider 2π -Eingangsoptiken für die Zeppelinmessungen von denen der HALO Messungen gezeigt (Kapitel 2.3.2). Insbesondere die Zeppelin Nadiroptik weist leicht höhere Empfindlichkeiten als die HALO-Nadiroptik und die ideale 2π -Eingangsoptik auf. Aufgrund der geringeren Empfindlichkeit der Nadiroptik werden die Messungen insbesondere bei hohem aufwärtsgerichtetem Strahlungsanteil geringfügig unterschätzt (1–2%).

In den folgenden Abbildungen sind die Verläufe des Korrekturfaktors Z_H für verschiedene Höhen, verschiedene atmosphärische Bedingungen und verschiedene Werte der Bodenalbedo dargestellt.

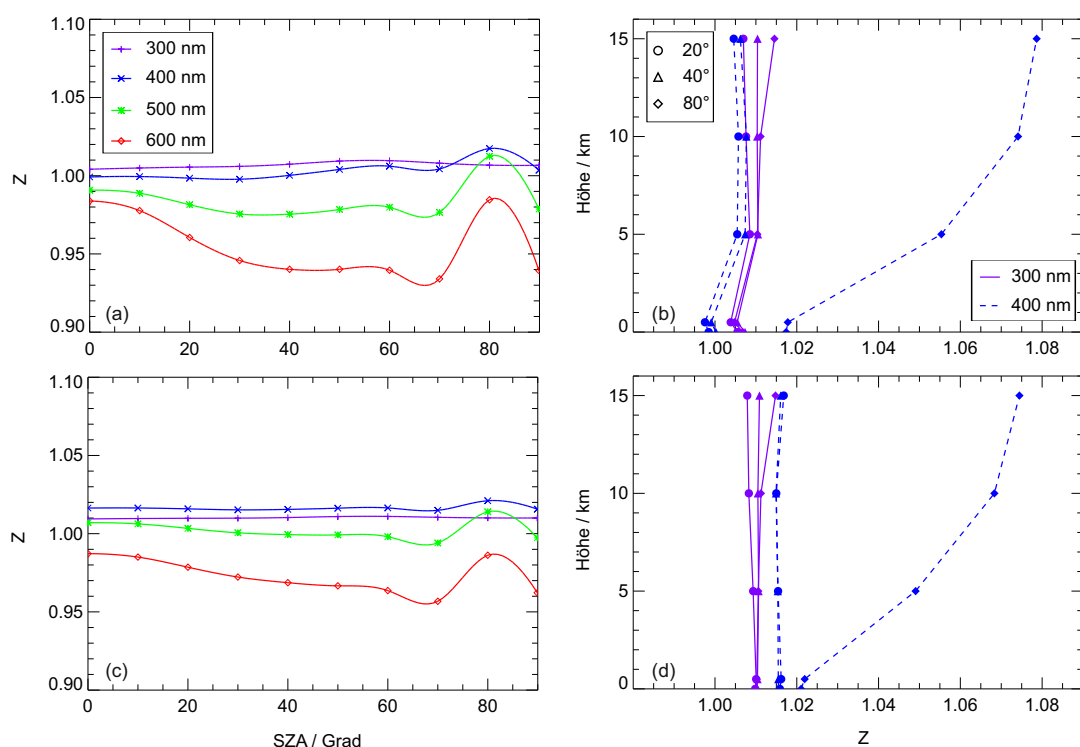


Abbildung A.1.: Oben: Korrekturfaktor Z ($A = 0$, $AOD_{550\text{ nm}} = 0.2$) am Erdboden (links), sowie in verschiedenen Höhen und für verschiedene Sonnenzenitwinkel (20° , 40° , 80°) (rechts). Unten: Korrekturfaktor Z ($A = 0.8$, $AOD_{550\text{ nm}} = 0.2$) am Erdboden (links) und in verschiedenen Höhen (rechts). Z ist für verschiedene Wellenlängen und wolkenlose Bedingungen dargestellt.

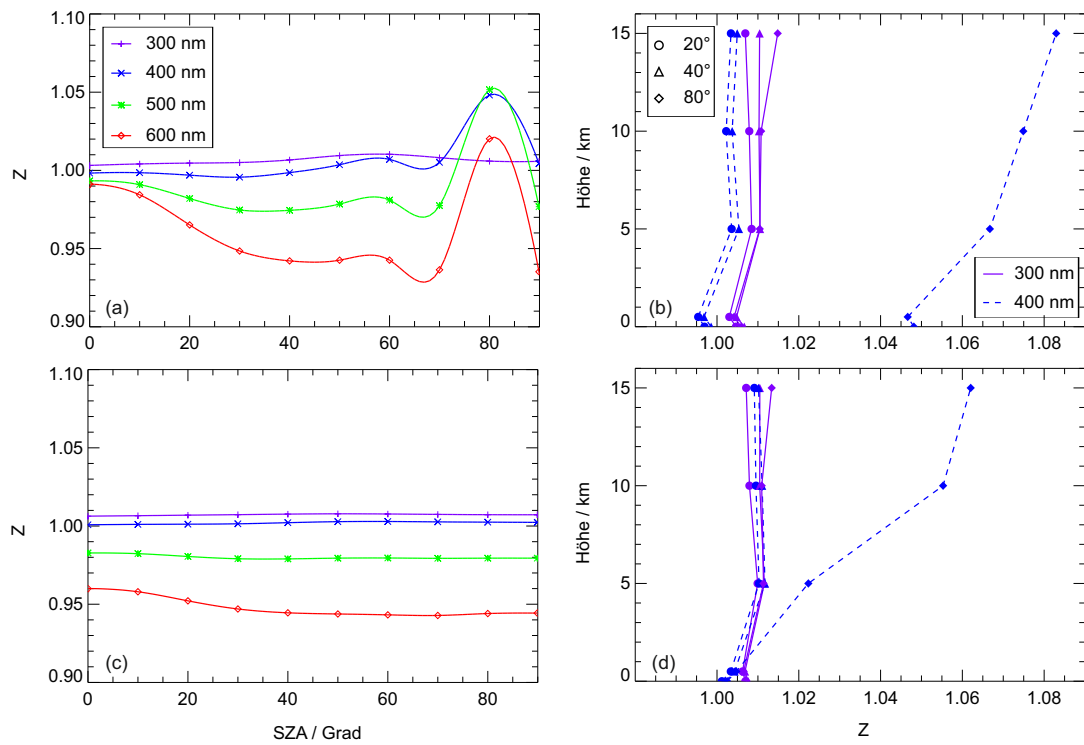


Abbildung A.2.: Oben: Korrekturfaktor Z ($A = 0.02$, $AOD_{550\text{ nm}} = 0$) am Erdboden (links), sowie in verschiedenen Höhen und für verschiedene Sonnenzenitwinkel (20° , 40° , 80°) (rechts). Unten: Korrekturfaktor Z ($A = 0.02$, $AOD_{550\text{ nm}} = 1.5$) am Erdboden (links) und in verschiedenen Höhen (rechts). Z ist für verschiedene Wellenlängen und wolkenlose Bedingungen dargestellt.

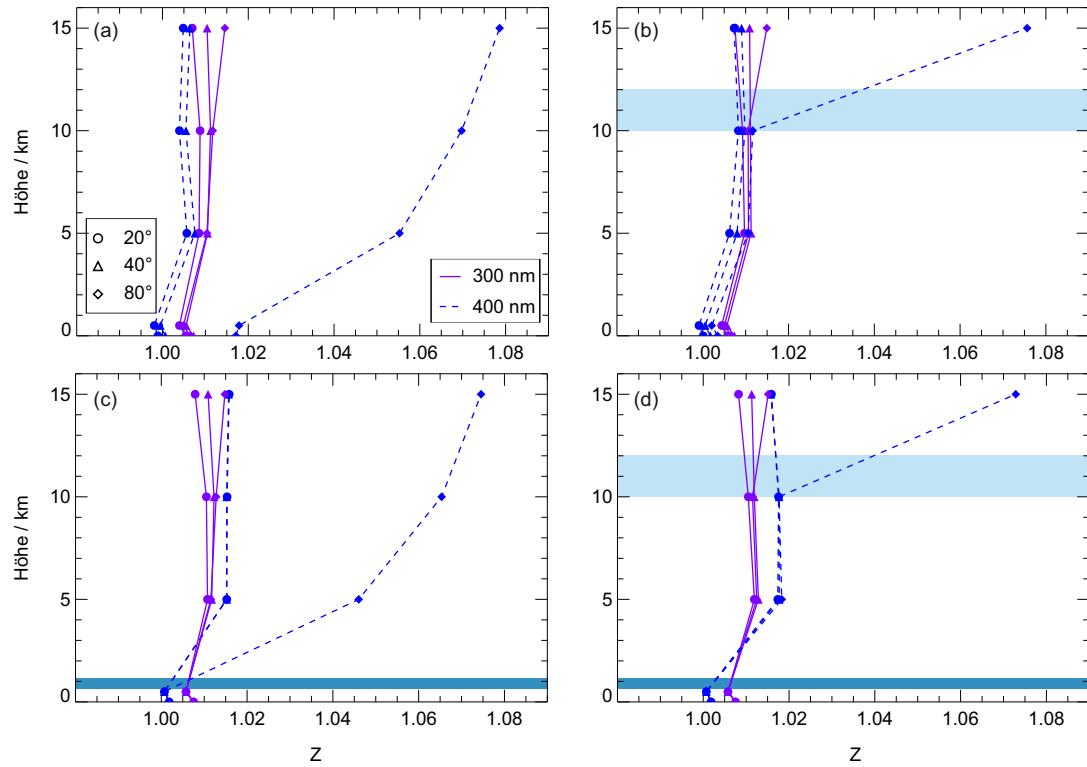


Abbildung A.3.: Korrekturfaktor Z ($A_{470 \text{ nm}} = 0.02$, $\text{AOD}_{550 \text{ nm}} = 0.2$) in verschiedenen Höhen und für verschiedene Wolkenfälle (a) wolkenlos, (b) Cirrus, (c) Stratus und (d) Cirrus und Stratus. Dargestellt sind $Z(300 \text{ nm})$ (violett) und $Z(400 \text{ nm})$ (blau gestrichelt) für drei ausgewählte Sonnenzenitwinkel. Die jeweiligen Wolken sind eingezeichnet.

Literaturverzeichnis

- Anderson, G. P., S. A. Clough, K. F. X., J. H. Chetwynd, und E. P. Shettle, AFGL Atmospheric Constituent Profiles (0-120 km), *AFGL-TR-86-0110*, U.S. Air Force Geophysics Laboratory. Optical Physics Division, 1986.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, und J. Troe, Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of O_x, HO_x, NO_x and SO_x species, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 1461–1738, 2004.
- Bahe, F., W. Marx, U. Schurath, und E. Röth, Determination of the absolute photolysis rate of ozone by sunlight, O₃+hν -> O(¹D)+O₂(¹Δ_g), at ground level, *Atmospheric Environment*, 13, 1515 – 1522, 1979.
- Bahe, F. C., U. Schurath, und K. H. Becker, The frequency of NO₂ photolysis at ground level, as recorded by a continuous actinometer, *Atmospheric Environment*, 14, 711–718, 1980.
- Bais, A. F., S. Madronich, J. Crawford, S. R. Hall, B. Mayer, M. van Weele, J. Lenoble, J. G. Calvert, C. A. Cantrell, R. E. Shetter, A. Hofzumahaus, P. Koepke, P. S. Monks, G. Frost, R. McKenzie, N. Krotkov, A. Kylling, W. H. Swartz, S. Lloyd, G. Pfister, T. J. Martin, E.-P. Roeth, E. Griffioen, A. Ruggaber, M. Krol, A. Kraus, G. D. Edwards, M. Mueller, B. L. Lefer, P. Johnston, H. Schwander, D. Flittner, B. G. Gardiner, J. Barrick, und R. Schmitt, International Photolysis Frequency Measurement and Model Intercomparison (IPMMI): Spectral actinic solar flux measurements and modeling, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108, 2003.
- Baum, B., A. Heymsfield, P. Yang, und S. Bedka, Bulk scattering properties for the remote sensing of ice clouds. Part I: Microphysical data and models, *Journal of Applied Meteorology*, 44, 1885–1895, 2005.
- Baum, B. A., P. Yang, S. Nasiri, A. K. Heidinger, A. Heymsfield, und J. Li, Bulk scattering properties for the remote sensing of ice clouds. Part III: High-resolution spectral models from 100 to 3250 cm⁻¹, *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 46, 423–434, 2007.
- Bohn, B., A. Kraus, M. Müller, und A. Hofzumahaus, Measurement of atmospheric O₃ -> O(¹D) photolysis frequencies using filterradiometry, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109, 2004.
- Bohn, B., G. K. Corlett, M. Gillmann, S. Sanghavi, G. Stange, E. Tensing, M. Vrekoussis, W. J. Bloss, L. J. Clapp, M. Kortner, H.-P. Dorn, P. S. Monks, U. Platt, C. Plass-Dülmer, N. Mihalopoulos, D. E. Heard, K. C. Clemitshaw, F. X. Meixner, A. S. H. Prevot, und R. Schmitt, Photolysis frequency measurement techniques: results of a comparison within the ACCENT project, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 5373–5391, 2008.

- Bouillon, R., J. Eisman, M. Garabedian, M. Holick, J. Kleinschmidt, T. Suda, I. Terenetskaya, und A. Webb, Action spectrum for the production of previtamin D3 in human skin, *CIE No. 174:2006*, p. 12, 2006.
- Bowker, D. E., R. E. Davis, D. L. Myrick, K. Stacy, und W. T. Jones, Spectral Reflectances of Natural Targets for Use in Remote Sensing Studies, *NASA Reference Publication, 1139*, 1985.
- Brewer, A. W., Evidence for a world circulation provided by the measurements of helium and water vapour distribution in the stratosphere, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, 75*, 351–363, 1949.
- Chandrasekhar, S., *Radiative Transfer*, Dover Publications Inc., New York, 1960.
- Chang, J. S., R. A. Brost, I. S. A. Isaksen, S. Madronich, P. Middleton, W. R. Stockwell, und C. J. Walcek, A three-dimensional Eulerian acid deposition model: Physical concepts and formulation, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 92*, 14,681–14,700, 1987.
- Clemittshaw, K., A Review of Instrumentation and Measurement Techniques for Ground-Based and Airborne Field Studies of Gas-Phase Tropospheric Chemistry, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 34*, 1–108, 2004.
- Crawford, J., D. Davis, G. Chen, R. Shetter, M. Müller, J. Barrick, und J. Olson, An assessment of cloud effects on photolysis rate coefficients: Comparison of experimental and theoretical values, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 104*, 5725–5734, 1999.
- Crawford, J., R. E. Shetter, B. Lefer, C. Cantrell, W. Junkermann, S. Madronich, und J. Calvert, Cloud impacts on UV spectral actinic flux observed during the International Photolysis Frequency Measurement and Model Intercomparison (IPMMI), *Journal of Geophysical Research, 108*, 2003.
- Crutzen, P. J., und P. H. Zimmermann, The changing photochemistry of the troposphere, *Tellus B, 43*, 136–151, 1991.
- Dahmen, A., Technische Zeichnung, *IEK-2-3-TAK Werkstatt, Forschungszentrum Jülich GmbH*, 2009.
- Decesari, S., M. Facchini, E. Matta, F. Lettini, M. Mircea, S. Fuzzi, E. Tagliavini, und J.-P. Putaud, Chemical features and seasonal variation of fine aerosol water-soluble organic compounds in the Po Valley, Italy, *Atmospheric Environment, 35*, 3691 – 3699, 2001.
- Dickerson, R. R., D. Stedman, und A. Delany, Direct measurements of ozone and nitrogen-dioxide photolysis rates in the troposphere, *Journal of Geophysical Research-Oceans and Atmospheres, 87*, 4933–4946, 1982.
- DIN5031, *Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik, Teil 1*, Beuth Verlag GmbH, 1982.
- DLR, Projektbroschüre: HALO - Neue Dimensionen in der Atmosphärenforschung und der Erdbeobachtung, *None*, 2012.

- DLR, <http://www.halo.dlr.de/aircraft/specifications.html>, 2014a.
- DLR, <http://www.dlr.de/desktopdefault.aspx/tabid-3192/5064-read-7253/>, 2014b.
- Eckstein, E., D. Perner, C. Brühl, und T. Trautmann, A new actinic flux 4π -spectroradiometer: instrument design and application to clear sky and broken cloud conditions, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 1965–1979, 2003.
- Ehhalt, D., Photooxidation of trace gases in the troposphere, Plenary Lecture, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 5401–5408, 1999.
- Ehhalt, D. H., H.-P. Dorn, und D. Poppe, The chemistry of the hydroxyl radical in the troposphere, *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh Section B-Biological Sciences*, 97, 17–34, 1991.
- Elbern, H., A. Strunk, H. Schmidt, und O. Talagrand, Emission rate and chemical state estimation by 4-dimensional variational inversion, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 3749–3769, 2007.
- Emmons, L. K., S. Walters, P. G. Hess, J.-F. Lamarque, G. Pfister, D. Fillmore, C. Granier, A. Guenther, D. Kinnison, T. Laepple, J. Orlando, X. Tie, G. Tyndall, C. Wiedmeyer, S. L. Baughcum, und S. Kloster, Description and evaluation of the Model for Ozone and Related chemical Tracers, version 4 (MOZART-4), *Geosci. Model Dev.*, 3, 43–67, 2010.
- Eskes, H., P. Van Velthoven, P. Valks, und H. Kelder, Assimilation of GOME total-ozone satellite observations in a three-dimensional tracer-transport model, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 129, 1663–1681, 2003.
- Feister, U., und R. Grewe, Spectral albedo measurements in the UV and visible region over different types of surfaces, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 62, 736–744, 1995.
- Finlayson-Pitts, B., und J. Pitts, *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments and Applications*, Elsevier Science, 1999.
- Fricke, C., A. Ehrlich, E. Jäkel, B. Bohn, M. Wirth, und M. Wendisch, Influence of local surface albedo variability and ice crystal shape on passive remote sensing of thin cirrus, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 1943–1958, 2014.
- Früh, B., T. Trautmann, M. Wendisch, und A. Keil, Comparison of observed and simulated NO₂ photodissociation frequencies in a cloudless atmosphere and in continental boundary layer clouds, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 105, 9843–9857, 2000.
- Gomm, S., Luftgestützte Messung von HO_x-Radikalkonzentrationen mittels Laser-induzierter Fluoreszenz auf einem Zeppelin NT: Untersuchung der atmosphärischen Oxidationsstärke der unteren Troposphäre, Doktorarbeit, Bergische Universität Wuppertal, 2014.
- Gueymard, C. A., The sun’s total and spectral irradiance for solar energy applications and solar radiation models, *Solar Energy*, 76, 423 – 453, 2004.

- Häseler, R., T. Brauers, F. Holland, und A. Wahner, Development and application of a new mobile LOPAP instrument for the measurement of HONO altitude profiles in the planetary boundary layer, *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 2, 2027–2054, 2009.
- Hock, T. F., und J. L. Franklin, The NCAR GPS Dropwindsonde, *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 80, 407–420, 1999.
- Hofzumahaus, A., *Measurement of Photolysis Frequencies in the Atmosphere*, pp. 406–500, Blackwell Publishing, 2007.
- Hofzumahaus, A., T. Brauers, U. Platt, und J. Callies, Latitudinal variation of measured O₃ photolysis frequencies $j(\text{O}^1\text{D})$ and primary OH production rates over the Atlantic Ocean between 50°N and 30°S, *Journal of Geophysical Research*, 15, 283–298, 1992.
- Hofzumahaus, A., A. Kraus, und M. Müller, Solar Actinic Flux Spectroradiometry: A Technique for Measuring Photolysis Frequencies in the Atmosphere, *Appl. Opt.*, 38, 4443–4460, 1999.
- Hofzumahaus, A., A. Kraus, A. Kylling, und C. S. Zerefos, Solar actinic radiation (280–420 nm) in the cloud-free troposphere between ground and 12 km altitude: Measurements and model results, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107, 8139, 2002.
- Hofzumahaus, A., B. L. Lefer, P. S. Monks, S. R. Hall, A. Kylling, B. Mayer, R. E. Shetter, W. Junkermann, A. Bais, J. G. Calvert, C. A. Cantrell, S. Madronich, G. D. Edwards, A. Kraus, M. Müller, B. Bohn, R. Schmitt, P. Johnston, R. McKenzie, G. J. Frost, E. Griffioen, M. Krol, T. Martin, G. Pfister, E. P. Röth, A. Ruggaber, W. H. Swartz, S. A. Lloyd, und M. Van Weele, Photolysis frequency of O₃ to O(¹D): Measurements and modeling during the International Photolysis Frequency Measurement and Modeling Intercomparison (IPMMI), *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109, D08S90, 2004.
- Hottle, J. R., A. J. Huisman, J. P. Digangi, A. Kammrath, M. M. Galloway, K. L. Coens, und F. N. Keutsch, A Laser Induced Fluorescence-Based Instrument for In-Situ Measurements of Atmospheric Formaldehyde, *Environmental Science & Technology*, 43, 790–795, 2009.
- Jäger, J., Airborne VOC measurements on board the Zeppelin NT during the PEGASOS campaigns in 2012 deploying the improved Fast-GC-MSD System, Doktorarbeit, Universität zu Köln, 2013.
- Jäkel, E., M. Wendisch, A. Kniffka, und T. Trautmann, Airborne system for fast measurements of upwelling and downwelling spectral actinic flux densities, *Appl. Opt.*, 44, 434 – 444, 2005.
- Jäkel, E., M. Wendisch, und B. Lefer, Parameterization of Ozone Photolysis Frequency in the Lower Troposphere Using Data from Photodiode Array Detector Spectrometers, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 54, 67–87, 2006.
- Jin, Z., T. P. Charlock, und K. Rutledge, Analysis of Broadband Solar Radiation and Albedo over the Ocean Surface at COVE, *J. Atmos. Oceanic Technol.*, 19, 1585–1601, 2002.

- Junkermann, W., Measurements of the $J(\text{O}^1\text{D})$ actinic flux within and above stratiform clouds and above snow surfaces, *Geophysical Research Letters*, *21*, 793–796, 1994.
- Junkermann, W., U. Platt, und A. Volz-Thomas, A photoelectric detector for the measurement of photolysis frequencies of ozone and other atmospheric molecules, *Journal of Atmospheric Chemistry*, *8*, 203–227, 1989.
- Junninen, H., M. Ehn, T. Petaja, L. Luosujarvi, T. Kotiaho, R. Kostianen, U. Rohner, M. Gonin, K. Fuhrer, M. Kulmala, und D. R. Worsnop, A high-resolution mass spectrometer to measure atmospheric ion composition, *Atmospheric Measurement Techniques*, *3*, 1039–1053, 2010.
- Justice, C., E. Vermote, J. Townshend, R. DeFries, D. Roy, D. Hall, V. Salomonson, J. Privette, G. Riggs, A. Strahler, W. Lucht, R. Myneni, Y. Knyazikhin, S. Running, R. Nemani, Z. Wan, A. Huete, W. Van Leeuwen, R. Wolfe, L. Giglio, J.-P. Muller, P. Lewis, und M. Barnsley, The Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS): land remote sensing for global change research, *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, *36*, 1228–1249, 1998.
- Kaiser, J., G. M. Wolfe, B. Bohn, S. Broch, H. Fuchs, L. N. Ganzeveld, S. Gomm, R. Hässeler, A. Hofzumahaus, F. Holland, J. Jäger, X. Li, I. Lohse, K. Lu, A. S. H. Prevot, F. Rohrer, R. Wegener, R. Wolf, T. F. Mentel, A. Kiendler-Scharr, A. Wahner, und F. N. Keutsch, Evidence for an unidentified non-photochemical ground-level source of formaldehyde in the Po Valley with potential implications for ozone production, *Atmospheric Chemistry and Physics*, *15*, 1289–1298, 2015.
- Katsaros, K. B., L. A. McMurdie, R. J. Lind, und J. E. DeVault, Albedo of a water surface, spectral variation, effects of atmospheric transmittance, sun angle and wind speed, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *90*, 7313–7321, 1985.
- Kimes, D., P. Sellers, und W. Newcomb, Hemispherical reflectance variations of vegetation canopies and implications for global and regional energy budget studies, *Journal of Climate and Applied Meteorology*, *26*, 959–972, 1987.
- Kinnison, D. E., G. P. Brasseur, S. Walters, R. R. Garcia, D. R. Marsh, F. Sassi, V. L. Harvey, C. E. Randall, L. Emmons, J. F. Lamarque, P. Hess, J. J. Orlando, X. X. Tie, W. Randel, L. L. Pan, A. Gettelman, C. Granier, T. Diehl, U. Niemeier, und A. J. Simmons, Sensitivity of chemical tracers to meteorological parameters in the MOZART-3 chemical transport model, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *112*, D20,302, 2007.
- Klepp, C.-P., S. Bakan, und H. Grassl, Improvements of Satellite-Derived Cyclonic Rainfall over the North Atlantic, *J. Climate*, *16*, 657–669, 2003.
- Koepke, P., A. Bais, D. Balis, M. Buchwitz, H. De Backer, X. de Cabo, P. Eckert, P. Eriksson, D. Gillotay, A. Heikkila, T. Koskela, B. Lapeta, Z. Litynska, J. Lorente, B. Mayer, A. Renaud, A. Ruggaber, G. Schauburger, G. Seckmeyer, P. Seifert, A. Schmalwieser, H. Schwander, K. Vanicek, und M. Weber, Comparison of models used for UV index calculations, *Photochemistry and Photobiology*, *67*, 657–662, 1998.
- Krämer, M., C. Schiller, A. Afchine, R. Bauer, I. Gensch, A. Mangold, S. Schlicht, N. Spelten, N. Sitnikov, S. Borrmann, M. de Reus, und P. Spichtinger, Ice supersaturations and cirrus cloud crystal numbers, *Atmospheric Chemistry and Physics*, *9*, 3505–3522, 2009.

- Kraus, A., und A. Hofzumahaus, Field Measurements of Atmospheric Photolysis Frequencies for O₃, NO₂, HCHO, CH₃CHO, H₂O₂, and HONO by UV Spectroradiometry, *Journal of Atmospheric Chemistry*, *31*, 161–180, 1998.
- Kraus, A., F. Rohrer, und A. Hofzumahaus, Intercomparison of NO₂ photolysis frequency measurements by actinic flux spectroradiometry and chemical actinometry during JCOM97, *Geophysical Research Letters*, *27*, 1115–1118, 2000.
- Kylling, A., K. Stamnes, und S.-C. Tsay, A reliable and efficient two-stream algorithm for spherical radiative transfer: Documentation of accuracy in realistic layered media, *Journal of Atmospheric Chemistry*, *21*, 115–150, 1995.
- Kylling, A., A. R. Webb, A. F. Bais, M. Blumthaler, R. Schmitt, S. Thiel, A. Kazantzidis, R. Kift, M. Misslbeck, B. Schallhart, J. Schreder, C. Topaloglou, S. Kazadzis, und J. Rimmer, Actinic flux determination from measurements of irradiance, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *108*, 4506, 2003.
- Kylling, A., A. R. Webb, R. Kift, G. P. Gobbi, L. Ammannato, F. Barnaba, A. Bais, S. Kazadzis, M. Wendisch, E. Jäkel, S. Schmidt, A. Kniffka, S. Thiel, W. Junkermann, M. Blumthaler, R. Silbernagl, B. Schallhart, R. Schmitt, B. Kjeldstad, T. M. Thorseth, R. Scheirer, und B. Mayer, Spectral actinic flux in the lower troposphere: measurement and 1-D simulations for cloudless, broken cloud and overcast situations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, *5*, 1975–1997, 2005.
- Laepfle, T., M. G. Schultz, L. J. F., S. Madronich, R. E. Shetter, B. L. Lefer, und E. Atlas, Improved albedo formulation for chemistry transport models based on satellite observations and assimilated snow data and its impact on tropospheric photochemistry, *Journal of Geophysical Research*, *110*, D11,308, 2005.
- Lamarque, J.-F., L. K. Emmons, P. G. Hess, D. E. Kinnison, S. Tilmes, F. Vitt, C. L. Heald, E. A. Holland, P. H. Lauritzen, J. Neu, J. J. Orlando, P. J. Rasch, und G. K. Tyndall, CAM-chem: description and evaluation of interactive atmospheric chemistry in the Community Earth System Model, *Geoscientific Model Development*, *5*, 369–411, 2012.
- Lantz, K. O., R. E. Shetter, C. A. Cantrell, S. J. Flocke, J. G. Calvert, und S. Madronich, Theoretical, actinometric, and radiometric determinations of the photolysis rate coefficient of NO₂ during the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment 2, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *101*, 14,613–14,630, 1996.
- Lefer, B. L., R. E. Shetter, S. R. Hall, J. H. Crawford, und J. R. Olson, Impact of clouds and aerosols on photolysis frequencies and photochemistry during TRACE-P: 1. Analysis using radiative transfer and photochemical box models, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *108*, 8821, 2003.
- Leighton, P. A., *Photochemistry of air pollution*, Academic Press, San Diego, Calif., 1961.
- Levy, H., Normal Atmosphere: Large Radical and Formaldehyde Concentration Predicted, *Science*, *173*, 141–143, 1971.
- Li, X., F. Rohrer, A. Hofzumahaus, T. Brauers, R. Häseler, B. Bohn, S. Broch, H. Fuchs, S. Gomm, F. Holland, J. Jäger, J. Kaiser, F. N. Keutsch, I. Lohse, K. Lu, R. Tillmann,

- R. Wegener, G. M. Wolfe, T. F. Mentel, A. Kiendler-Scharr, und A. Wahner, Missing Gas-Phase Source of HONO Inferred from Zeppelin Measurements in the Troposphere, *Science*, *344*, 292–296, 2014.
- Luebke, A. E., L. M. Avallone, C. Schiller, J. Meyer, C. Rolf, und M. Krämer, Ice water content of Arctic, midlatitude, and tropical cirrus- Part 2: Extension of the database and new statistical analysis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, *13*, 6447–6459, 2013.
- Madronich, S., Photodissociation in the atmosphere: 1. Actinic flux and the effects of ground reflections and clouds, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *92*, 9740–9752, 1987.
- Madronich, S., The atmosphere and UV-B radiation at ground level. Environmental UV Photobiology, *Environmental UV Photobiology*, Plenum Press, pp. 1–39, 1993.
- Mayer, B., und A. Kylling, Technical note: The libRadtran software package for radiative transfer calculations - description and examples of use, *Atmospheric Chemistry and Physics*, *5*, 1855–1877, 2005.
- McKenzie, R., P. Johnston, A. Hofzumahaus, A. Kraus, S. Madronich, C. Cantrell, J. Calvert, und R. Shetter, Relationship between photolysis frequencies derived from spectroscopic measurements of actinic fluxes and irradiances during the IPMMI campaign, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *107*, 2002.
- McKinlay, A. F., und B. L. Diffey, *A reference action spectrum for ultra-violet induced erythema in human skin*, Human Exposure to Ultraviolet Radiation: Risks and Regulations, Elsevier, Amsterdam, 1987.
- Mech, M., E. Orlandi, S. Crewell, F. Ament, L. Hirsch, M. Hagen, G. Peters, und B. Stevens, HAMP - the microwave package on the High Altitude and LOng range research aircraft HALO, *Atmospheric Measurement Techniques*, *7*, 4539–4553, 2014.
- Meier, R., G. Anderson, C. Cantrell, L. Hall, J. Lean, K. Minschwaner, R. Shetter, E. Shettle, und K. Stamnes, Actinic radiation in the terrestrial atmosphere, *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, *59*, 2111–2157, 1997.
- Müller, M., A. Kraus, und A. Hofzumahaus, O₃ -> O(¹D) photolysis frequencies determined from spectroradiometric measurements of solar actinic UV-radiation: Comparison with chemical actinometer measurements, *Geophysical Research Letters*, *22*, 679–682, 1995.
- Nader, J. S., und N. White, Volumetric measurement of ultraviolet energy in an urban atmosphere, *Environmental Science & Technology*, *3*, 848–854, 1969.
- Nakajima, T., und M. D. King, Determination of the optical thickness and effective particle radius of clouds from reflected solar radiation measurements. 1. Theory, *Journal of the Atmospheric Sciences*, *47*, 1878–1893, 1990.
- Nuijens, L., I. Serikov, L. Hirsch, K. Lonitz, und B. Stevens, The distribution and variability of low-level cloud in the North Atlantic trades, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, pp. 2364–2374, 2014.
- Palancar, G. G., R. E. Shetter, S. R. Hall, B. M. Toselli, und S. Madronich, Ultraviolet actinic flux in clear and cloudy atmospheres: model calculations and aircraft-based measurements, *Atmospheric Chemistry and Physics*, *11*, 5457–5469, 2011.

- Pandis, S. N., *Description of Work PEGASOS*, 7th Framework Programme (FP7-ENV-2010-265148), 2010.
- Papayannis, A., D. Balis, A. Bais, H. V. D. Bergh, B. Calpini, E. Durieux, L. Fiorani, L. Jaquet, I. Ziomas, und C. Zerefos, Role of urban and suburban aerosols on solar UV radiation over Athens, Greece, *Atmospheric Environment*, *32*, 2193–2201, 1998.
- Pfister, G., D. Baumgartner, R. Maderbacher, und E. Putz, Aircraft measurements of photolysis rate coefficients for ozone and nitrogen dioxide under cloudy conditions, *Atmospheric Environment*, *34*, 4019–4029, 2000.
- Reuder, J., P. Koepke, A. Ruggaber, und H. Schwander, Characterisation of cloud types for UV radiation modelling, *Abstracts of the European Conference on Atmospheric UV Radiation*, 1998.
- Riechelmann, S., M. Schrempf, und G. Seckmeyer, Simultaneous measurement of spectral sky radiance by a non-scanning multidirectional spectroradiometer (MUDIS), *Measurement Science and Technology*, *24*, 125,501, 2013.
- Rowe, C. M., Global land-surface albedo modelling, *International Journal of Climatology*, *13*, 473–495, 1993.
- Rubach, F., Aerosol processes in the Planetary Boundary Layer: High resolution Aerosol Mass Spectrometry on a Zeppelin NT Airship, Doktorarbeit, Bergische Universität Wuppertal, 2013.
- Ruggaber, A., R. Dlugi, und T. Nakajima, Modelling radiation quantities and photolysis frequencies in the troposphere, *Journal of Atmospheric Chemistry*, *18*, 171–210, 1994.
- Sander, S. P., J. P. D. Abbatt, J. R. Barker, J. B. Burkholder, D. M. Golden, C. E. Kolb, M. J. Kurylo, C. K. Moortgart, P. H. Wine, R. E. Huie, und V. L. Orkin, Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies - Evaluation Number 17, *Jet Propulsion Laboratory*, 10-6, 684, 2011.
- Sassen, K., und J. M. Comstock, A Mitlatitude Cirrus Cloud Climatology from the Facility for Atmospheric Remote Sensing. Part III: Radiative Properties, *Journal of the Atmospheric Sciences*, *58*, 2113–2127, 2001.
- Schaaf, C. B., F. Gao, A. H. Strahler, W. Lucht, X. Li, T. Tsang, N. C. Strugnell, X. Zhang, Y. Jin, J.-P. Muller, P. Lewis, M. Barnsley, P. Hobson, M. Disney, G. Roberts, M. Dunderdale, C. Doll, R. P. d’Entremont, B. Hu, S. Liang, J. L. Privette, und D. Roy, First operational BRDF, albedo nadir reflectance products from MODIS, *Remote Sensing of Environment*, *83*, 135 – 148, 2002.
- Schäfer, M., E. Bierwirth, A. Ehrlich, F. Heyner, und M. Wendisch, Retrieval of cirrus optical thickness and assessment of ice crystal shape from ground-based imaging spectrometry, *Atmospheric Measurement Techniques*, *6*, 1855–1868, 2013.
- Schiller, C., M. Krämer, A. Afchine, N. Spelten, und N. Sitnikov, Ice water content of Arctic, midlatitude, and tropical cirrus, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *113*, D24,208, 2008.
- Scott, M. J., *Photoelectric sensors and controls: selection and application*, CRC Press, 1988.

- Seckmeyer, G., R. Erb, und A. Albold, Transmittance of a cloud is wavelength-dependent in the UV-range, *Geophysical Research Letters*, *23*, 2753–2755, 1996.
- Seinfeld, J., und S. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, Wiley-Interscience, 2006.
- Shetter, R. E., und M. Müller, Photolysis frequency measurements using actinic flux spectroradiometry during the PEM-Tropics mission: Instrumentation description and some results, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *104*, 5647–5661, 1999.
- Shetter, R. E., W. Junkermann, W. H. Swartz, G. J. Frost, J. H. Crawford, B. L. Lefer, J. D. Barrick, S. R. Hall, A. Hofzumahaus, A. Bais, J. G. Calvert, C. A. Cantrell, S. Madronich, M. Müller, A. Kraus, P. S. Monks, G. D. Edwards, R. McKenzie, P. Johnston, R. Schmitt, E. Griffioen, M. Krol, A. Kylling, R. R. Dickerson, S. A. Lloyd, T. Martin, B. Gardiner, B. Mayer, G. Pfister, E. P. Röth, P. Koepke, A. Ruggaber, H. Schwander, und M. van Weele, Photolysis frequency of NO₂: Measurement and modeling during the International Photolysis Frequency Measurement and Modeling Intercomparison (IPMMI), *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *108*, 8544, 2003.
- Shettle, E., Models of aerosols, clouds and precipitation for atmospheric propagation studies, in *Atmospheric Propagation in the UV, Visible, IR and MM-Wave Region and Related System Aspects*, no. 454 in AGARD Conference Proceedings, 1989.
- Slingo, A., und H. M. Schrecker, On the shortwave radiative properties of stratiform water clouds, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, *108*, 407–426, 1982.
- Stamnes, K., S.-C. Tsay, W. Wiscombe, und I. Lazlo, DISORT, a General-Purpose Fortran Program for Discrete-Ordinate-Method Radiative Transfer in Scattering and Emitting Layered Media: Documentation of Methodology, *Tech. rep., Dept. of Physics and Engineering Physics, Stevens Institute of Technology, Hoboken, NJ 07030*, 2000.
- Stamnes, K., K. S. Tsay, S.-C., W. Wiscombe, W., und K. Jayaweera, Numerically stable algorithm for discrete-ordinate-method radiative-transfer in multiple-scattering and emitting layered media, *Applied Optics*, *27*, 2502–2509, 1988.
- Stark, H., B. M. Lerner, R. Schmitt, R. Jakoubek, E. J. Williams, T. B. Ryerson, D. T. Sueper, D. D. Parrish, und F. C. Fehsenfeld, Atmospheric in situ measurement of nitrate radical (NO₃) and other photolysis rates using spectroradiometry and filter radiometry, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, *112*, D10S04, 2007.
- Stein, O., J. Flemming, A. Inness, J. W. Kaiser, und M. G. Schultz, Global reactive gases forecasts and reanalysis in the MACC project, *Journal of Integrative Environmental Sciences*, *9*, 57–70, 2012.
- Thiel, S., L. Ammannato, A. Bais, B. Bandy, M. Blumthaler, B. Bohn, O. Engelsen, G. P. Gobbi, J. Gröbner, E. Jäkel, W. Junkermann, S. Kazadzis, R. Kift, B. Kjeldstad, N. Kouremeti, A. Kylling, B. Mayer, P. S. Monks, C. E. Reeves, B. Schallhart, R. Scheirer, S. Schmidt, R. Schmitt, J. Schreder, R. Silbernagl, C. Topaloglou, T. M. Thorseth, A. R. Webb, M. Wendisch, und P. Werle, Influence of clouds on the spectral actinic flux density in the lower troposphere (INSPECTRO): overview of the field campaigns, *Atmospheric Chemistry and Physics*, *8*, 1789–1812, 2008.

- Thomas, G., und K. Stamnes (Eds.), *Radiative transfer in the Atmosphere and Ocean*, Cambridge University Press, 1999.
- Thompson, A. M., The effect of clouds on photolysis rates and ozone formation in the unpolluted troposphere, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *89*, 1341–1349, 1984.
- Tie, X., S. Madronich, S. Walters, R. Zhang, P. Rasch, und W. Collins, Effect of clouds on photolysis and oxidants in the troposphere, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *108*, 4642, 2003.
- Tohsing, K., M. Schrempf, S. Riechelmann, und G. Seckmeyer, Validation of spectral sky radiance derived from all-sky camera images - a case study, *Atmospheric Measurement Techniques*, *7*, 2137–2146, 2014.
- Twomey, S., Pollution and the planetary albedo, *Atmospheric Environment (1967)*, *8*, 1251–1256, 1974.
- van Weele, M., und P. G. Duynkerke, Effects of Clouds on the Photodissociation of NO₂: Observations and Modelling, *Journal of Atmospheric Chemistry*, *16*, 231–255, 1993.
- van Weele, M., T. J. Martin, M. Blumthaler, C. Brogniez, P. N. den Outer, O. Engelsen, J. Lenoble, B. Mayer, G. Pfister, A. Ruggaber, B. Walravens, P. Weihs, B. G. Gardiner, D. Gillotay, D. Haferl, A. Kylling, G. Seckmeyer, und W. M. F. Wauben, From model intercomparison toward benchmark UV spectra for six real atmospheric cases, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *105*, 4915–4925, 2000.
- Varotsos, C. A., I. N. Melnikova, A. P. Cracknell, C. Tzanis, und A. V. Vasilyev, New spectral functions of the near-ground albedo derived from aircraft diffraction spectrometer observations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, *14*, 6953–6965, 2014.
- Vila-Guerau de Arellano, J., P. G. Duynkerke, und M. van Weele, Tethered-balloon measurements of actinic flux in a cloud-capped marine boundary layer, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *99*, 3699–3705, 1994.
- Volz-Thomas, A., A. Lerner, H.-W. Pätz, M. Schultz, D. S. McKenna, R. Schmitt, S. Madronich, und E. P. Röth, Airborne measurements of the photolysis frequency of NO₂, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *101*, 18,613–18,627, 1996.
- Webb, A. R., A. F. Bais, M. Blumthaler, G.-P. Gobbi, A. Kylling, R. Schmitt, S. Thiel, F. Barnaba, T. Danielsen, W. Junkermann, A. Kazantzidis, P. Kelly, R. Kift, G. L. Liberti, M. Misslbeck, B. Schallhart, J. Schreder, und C. Topaloglou, Measuring Spectral Actinic Flux and Irradiance: Experimental Results from the Actinic Flux Determination from Measurements of Irradiance (ADMIRA) Project, *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, *19*, 1049 – 1062, 2002.
- Webb, A. R., A. Kylling, M. Wendisch, und E. Jäkel, Airborne measurements of ground and cloud spectral albedos under low aerosol loads, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *109*, D20,205, 2004.
- Weihs, P., und A. R. Webb, Accuracy of spectral UV model calculations: 1. Consideration of uncertainties in input parameters, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *102*, 1541–1550, 1997a.

-
- Weihs, P., und A. R. Webb, Accuracy of spectral UV model calculations: 2. Comparison of UV calculations with measurements, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *102*, 1551–1560, 1997b.
- Wendisch, M., und P. Yang, *Theory of Atmospheric Radiative Transfer - A Comprehensive Introduction*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
- Wendisch, M., P. Pilewskie, E. Jakel, S. Schmidt, J. Pommier, S. Howard, H. Jonsson, H. Guan, M. Schroder, und B. Mayer, Airborne measurements of areal spectral surface albedo over different sea and land surfaces, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *109*, D08,203, 2004.
- Werner, F., H. Siebert, P. Pilewskie, T. Schmeissner, R. A. Shaw, und M. Wendisch, New airborne retrieval approach for trade wind cumulus properties under overlying cirrus, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *118*, 3634–3649, 2013.
- Wirth, M., A. Fix, P. Mahnke, H. Schwarzer, F. Schrandt, und G. Ehret, The airborne multi-wavelength water vapor differential absorption lidar WALES: system design and performance, *Applied Physics B-Lasers and Optics*, *96*, 201–213, 2009.
- Wiscombe, W. J., Improved Mie scattering algorithms, *Applied Optics*, *19*, 1505–1509, 1980.
- Woods, T. N., D. K. Prinz, G. J. Rottman, J. London, P. C. Crane, R. P. Cebula, E. Hilsenrath, G. E. Brueckner, M. D. Andrews, O. R. White, M. E. VanHoosier, L. E. Floyd, L. C. Herring, B. G. Knapp, C. K. Pankratz, und P. A. Reiser, Validation of the UARS solar ultraviolet irradiances: Comparison with the ATLAS 1 and 2 measurements, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *101*, 9541–9569, 1996.
- Yang, P., L. Bi, B. A. Baum, K.-N. Liou, G. W. Kattawar, M. I. Mishchenko, und B. Cole, Spectrally Consistent Scattering, Absorption, and Polarization Properties of Atmospheric Ice Crystals at Wavelengths from 0.2 to 100 μm , *Journal of the Atmospheric Sciences*, *70*, 330–347, 2013.
- Zeiss, *MCS CCD Multi Channel- Spectrometer*, Carl Zeiss Jena GmbH, 2003.
- Ziereis, H., und M. Glässler, Global Player für die Atmosphärenforschung - HALO, *DLR-Magazin*, *115*, 32–36, 2006.

Abkürzungsverzeichnis

A	Albedo
ACCENT	Atmospheric Composition Change - The European Network of Excellence
ADC	Analog-to-Digital-Converter
AE	Astronomische Einheit
AERONET	Aerosol Robotic Network
AMF	Air Mass Factor
AMS	Aerosol-Massenspektrometer
AOD	Aerosol Optische Dicke
ApB	Aperture plate Bottom
ATC	Air Traffic Control
API-ToF-MS	Atmospheric Pressure Interface Time-of-Flight Mass Spectrometer
BAHAMAS	Basic HALO Measurement And Sensor system
BCO	Barbados Cloud Observatory
BRDF	Bidirektionale Reflektanzverteilungsfunktion
CA	Chemische Aktinometrie
CALIPSO	Cloud-Aerosol Lidar and Infrared Pathfinder Satellite Observations
CAM	Community Atmosphere Model
CCD	Charged Coupled Device
COD	Cloud Optical Depth
CL	Cabin Layout
CS	Cross Section
DIAL	Differential Absorption Lidar
DM	Doppelmonochromator
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
DOAS	Differentielle Optische Absorptionsspektroskopie
DOM	Diskrete Ordinaten Methode

EURAD-IM	EUROpean Air pollution Dispersion-Inverse Model extension
EPR	Equivalent Plane Receiver
FOV	Field Of View
FR	Filterradiometrie
FWHM	Full Width at Half Maximum
GOME	Global Ozone Monitoring Experiment
GPS	Global Positioning System
HALO	High Altitude and LOng Range Research Aircraft
HAMP	HALO Microwave Package
HSRL	High Spectral Resolution Lidar
INSPECTRO	INfluence of clouds on the SPEctral actinic flux density in the lower TROposphere
IPMMI	International Photolysis Frequency Measurement and Model Intercomparison
IR	Infrarotbereich des solaren Spektrums (≥ 780 nm)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IWC	Ice Water Content
JPL	Jet Propulsion Laboratory
JOYCE	Jülich Observatory for Cloud Evolution
KNMI	Königlich Niederländisches Meteorologisches Institut
LDA	Luftschiff Daten Aufzeichnung
libRadtran	library for Radiative transfer
LIF	Laser-induzierte Fluoreszenz
LIM	Leipziger Institut für Meteorologie
LOPAP	Long Path Absorption Photometer
LWC	Liquid Water Content
LWL	Lichtwellenleiter
MACC	Monitoring Atmospheric Composition and Climate
MODIS	Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer
MOZART	Model of OZone And Related Tracers
MPI	Max-Planck-Institut
NARVAL	Next-Generation Aircraft Remote-Sensing for VALidation Stu- dies
NASA	National Aeronautics and Space Administration

NIST	National Institute of Standards and Technology
OMI	Ozone Monitoring Instrument
OMO	Oxidation Mechanism Observation
PDA	Photodioden Array
PSI	Paul-Scherrer-Institut
PEGASOS	Pan-European Gas-AeroSOls-climate interaction Study
QY	Quantum Yield
RIU	Rheinisches Institut für Umweltforschung an der Universität zu Köln
RTE	Radiative Transfer Equation
SM	Single Monochromator
SMEAR	Station for Measuring Forest and Ecosystem - Atmosphere Relations
SOA	Sekundäres Organisches Aerosol
SR	Spektralradiometrie/ Spektralradiometer
SZA	Solar Zenith Angle
TEMIS	Tropospheric Emission Monitoring Internet Service
TOMS	Total Ozone Mapping Spectrometer
TSI	Total Sky Imager
TUV	Tropospheric Ultraviolet and Visible Radiation Model
UTLS	Upper Troposphere Lower Stratosphere
UV	Ultraviolett
VIS	Visible (sichtbarer Bereich des solaren Spektrums (380–780 nm))
VOC	Volatile Organic Compound
WALES	Water vapour Lidar Experiment in Space
ZLT	Zeppelin Luftschifftechnik GmbH & Co

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, ohne die diese Arbeit so nicht möglich gewesen wäre.

Ein großer Dank geht an Prof. Dr. Andreas Wahner für die Betreuung der Doktorarbeit, die Übernahme des Referats und die Möglichkeit die hier dargestellten Arbeiten am IEK-8 durchführen zu können, sowie an Prof. Dr. Susanne Crewell für die Übernahme des Koreferats.

Ich möchte ganz besonders Dr. Birger Bohn für die Unterstützung in den letzten Jahren, die überaus gute Betreuung und die vielen hilfreichen Diskussionen danken.

Dr. André Ehrlich, Clemens Fricke, Prof. Dr. Manfred Wendisch und insbesondere Dr. Frank Werner gebührt mein Dank für die gute Zusammenarbeit während der NARVAL-Kampagne, die Bereitstellung der Retrievalergebnisse und die fachlichen Diskussionen.

Konstantinos Kazanas, Dr. Olaf Stein, Dr. Elmar Friese, PD Dr. Hendrik Elbern und PD Dr. Martin Schultz sei für die Bereitstellung der Modelldaten, sowie TEMIS und der NASA für die Bereitstellung assimilierter Ozon- bzw. der MODIS Daten gedankt. Cintia Carbajal Henken danke ich für die Hilfe bei den MODIS Daten. Axel Dahmen gilt mein Dank für den Bau des Goniometers.

Dr. Franz Rohrer, Dr. Lu Keding, Dr. Frank Holland und Mathias Bachner danke ich für die Unterstützung in der Vorbereitung und während der PEGASOS-Kampagne, sowie Prof. Dr. Astrid Kiendler-Scharr und PD Dr. Thomas Mentel für die Organisation der Kampagne. Michael Decker danke ich für die Hilfe bei der Parallelisierung der Strahlungstransferrechnungen.

Für die gute Zusammenarbeit möchte ich mich bei den Firmen Zeppelin Luftschifftechnik GmbH, enviscope GmbH, meteorologie consult GmbH und dem Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt bedanken.

Ein großes Dankeschön geht an Dr. Hendrik Fuchs für das Korrekturlesen dieser Arbeit und an Dr. Patrick Schlag für die Hilfe bei allen organisatorischen Fragen die gegen Ende der Arbeit aufgetreten sind.

Insgesamt möchte ich mich bei den PEGASOS und NARVAL Kampagnen-Teams für die tolle Zeit bedanken.

The PEGASOS project is funded by the European Commission under the Framework Programme 7 (FP7-ENV-2012-265148). Vielen Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung (BO 1580/4-1).

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. A. Wahner betreut worden.

Jülich, den 31.03.2015

Insa Lohse

Teilveröffentlichungen

- Li, X., F. Rohrer, A. Hofzumahaus, T. Brauers, R. Häseler, B. Bohn, S. Broch, H. Fuchs, S. Gomm, F. Holland, J. Jäger, J. Kaiser, F. N. Keutsch, I. Lohse, K. Lu, R. Tillmann, R. Wegener, G. M. Wolfe, T. F. Mentel, A. Kiendler-Scharr and A. Wahner, Missing Gas-Phase Source of HONO Inferred from Zeppelin Measurements in the Troposphere. *Science*, 344, 292–296, 2014
- Kaiser, J., G. M. Wolfe, B. Bohn, S. Broch, H. Fuchs, L. N. Ganzeveld, S. Gomm, R. Häseler, A. Hofzumahaus, F. Holland, J. Jäger, X. Li, I. Lohse, K. Lu, A. S. H. Prevot, F. Rohrer, R. Wegener, R. Wolf, T. F. Mentel, A. Kiendler-Scharr, A. Wahner and F. N. Keutsch, Evidence for an unidentified non-photchemical ground-level source of formaldehyde in the Po Valley with potential implications for ozone production, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 1289–1298, 2015